

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT – UND  
MARKENAMT

(12) **Laid-Open Application**  
(10) **DE 198 06 848 A 1**

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 J 35/02**  
B 01 J 37/02  
B 01 J 37/00  
B 01 J 8/06  
//F28D 7/00

**DE 198 06 848 A1**

(21) Application No.: 198 06 848.4  
(22) Filing date: 18.2.98  
(43) Published: 19.8.99

(71) Applicant:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Patent Attorney:  
Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler,  
Isenbruck, Patent Attorneys and Attorneys at Law,  
6815 Mannheim

(72) Inventor:  
Hibst, Hartmut, Prof. Dr., 69198 Schriesheim, DE;  
Tenten, Andreas, Dr., 67487 Maikammer, DE; Demuth,  
Dirk, Dr., 68161 Mannheim, DE; Schueth, Ferdi, Prof.  
Dr., 61440 Oberursel, DE

**The present publication is issued as filed by the Applicant.**

(54) Procedure for the Combinatorial Production and Testing of Heterogeneous Catalysts

(57) The array of heterogeneous catalysts and/or their precursors comprising a body having preferably parallel, continuous channels and in which at least n channels contain n different heterogeneous catalysts and/or their precursors, wherein n is at least 2, preferably 10, and particularly preferably 1000, especially 10000.

A process for the production of the array comprising the following steps:

- a1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or element compounds of the elements present in the catalyst and/or catalyst precursor and possibly of dispersions of inorganic carrier materials,
- a2) possibly the addition of coupling agents, binding agents, viscosity regulators, pH regulators and/or solid inorganic carriers to the solutions, emulsions and/or dispersions,
- a3) simultaneous or successive coating of the channels of the body with the solutions, emulsions and/or dispersions, where into each channel, a predefined quantity of the solutions, emulsions and/or dispersions is added to obtain a predefined composition, and
- a4) possibly the heating of the coated body, possibly in the presence of inert or reactive gases, to a temperature ranging from 20 to 1500° C for drying and possibly sintering or calcinating the catalysts and/or catalyst precursors.

## Description

The invention concerns a procedure for the combinatorial production and testing of heterogeneous catalysts and catalysts obtain by using this procedure.

For the production and testing of new chemical compounds, in addition to classical chemistry, which is aimed at the synthesis and testing individual of substances, the so-called combinatorial chemistry has developed. In this case, a large number of reagents are initially converted during a one-pot synthesis and tested whether the resulting reaction mixture displayed the desired properties, e.g. a pharmacological effect. In case such a reaction mixture was found to be effective, it was necessary to determine, during a subsequent step, which special substance in the reaction mixture was responsible for such effect. In addition to the complicated process of determining the actual active compound, it was also difficult to exclude undesired side reactions in the presence of a large number of reagents.

In another approach of combinatorial synthesis, a large number of compounds was synthesized through targeted dosing and conversion of a number of reagents in a large number of different reaction vessels. In this procedure, each reaction vessel preferably contains a conversion product so that, e.g. in case a mixture is found to have a pharmacological effect, the base substances used in its production are immediately identified.

In addition to the initial applications of such more specific combinatorial synthesis in the search for new pharmacologically active substances, such synthesis procedure was recently also extended to low-molecular organic compounds as well as organic and inorganic catalysts.

In "Phosphatase Catalysis Developed via Combinatorial Organic Chemistry", J. Org. Chem. 1995, 60, pages 6666 through 6667, F. M. Menger et al. describe the production of organic catalysts by using combinatorial procedures. Eight different functionalized carboxylic acids were attached to a polyallyl amine via amide bonds. In addition, different metal ions were attached to the polymers through complex formation. The resulting polymers were then tested for their phosphatase activity. The description does not specify whether the catalysts were produced in an automated production process; only the production of individual catalysts is described.

C. L. Hill, R. D. Gall, "The first combinatorially prepared and evaluated inorganic catalysts. Polyoxometalates for the aerobic oxidation of the mustard analog tetrahydrothiophene (THT)", J. Mol. Catalysis A: Chemical 114 (1996), pages 103 through 111, describe the combinatorial production and testing of polyoxometalates for the aerobic oxidation of tetrahydrothiophene. The polyoxometalates were produced by mixing different percentages of metal salt solutions of the desired metals. For that purpose, wolframate, molybdate and vanadate solutions as well as a sodium hydrogen phosphate solution were prepared. After dosing the corresponding solutions, the pH value was set to a predefined value, and a conversion was triggered. The catalysts obtained were used in the conversion in dissolved form. The description does not

specify whether the catalysts were produced in automated form.

Procedures for the targeted dosing of different quantities of different liquid reagents in an array of reaction vessels, which may e.g. resemble a spotting plate, are described in US 5,449,754. The ink head of an ink jet printer connected with supply solutions of the reagents is moved by means of an XY positioner over the array, and the discharge of the liquids is controlled by means of a computer.

F. C. Moahtes et al, "Infrared Thermographic Screening of Combinatorial Libraries of Heterogeneous Catalysts", Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, pages 4801 through 4803, describe the testing of combinatorially produced libraries of heterogeneous catalysts through IR testing. The catalysts consisted of different elemental metals applied to aluminum oxide which were tested in terms of the catalytic activity of hydrogen oxidation. The individual catalysts were prepared by submerging aluminum oxide pellets in corresponding metal salt solutions, followed by drying and calcination. The description did not specify whether the catalysts were produced in an automated manner or not.

The different pellets were placed in predefined positions on a carrier and contacted with hydrogen under reaction conditions. In the event of catalytic activity, the catalyst heats up, and the increase in temperature was measured by means of an IR camera, which made it possible to determine the active catalysts.

In B. E. Baker et al, "Solution-Based Assembly of Metal Surfaces by Combinatorial Methods", J. Am. Chem.-Soc. 1996, 118, pages 8721 through 8722, the production of metal surfaces with different compositions by using combinatorial procedures is described. A silane-coated glass plate is dipped into a colloidal gold solution at a predetermined speed to produce a gradient of gold distribution on the substrate. After removing and drying the plate, it is rotated by 90° and dipped into a silver ion solution to produce another concentration gradient on the plate. This results in a continuous change in the composition on the surface.

X.-D. Xiang et al., "A Combinatorial Approach for Materials Discovery", Science 268 (1995), pages 1738 through 1740, describe the production of BiSrCaCuO and YBaCuO-supraconductor films on substrates wherein, through physical masking procedures and vapor deposition techniques, during separation of the corresponding metals, a combinatorial array of different metal compositions is obtained. After calcination, in different positions of the array, there are different compositions, which can be tested with microprobes, for example in terms of conductivity.

WO 96/11878 also describes, in addition to the production of such supraconductor arrays, the production of zeolites, wherein an ink jet is used to dose the required quantities of several metal salt solutions without mixing to a kind of spotting plate and the addition of the last solution causes a precipitation. BSCCO supraconductors can also be produced by separately dosing the individual nitrate solutions of the required metals by spraying them onto a type of spotting plate and heating them afterwards.

The prior art procedures can be used to produce different heterogeneous catalysts. Testing the catalysts, however, is often complicated and can not be performed under real-life conditions, e.g. with the required residence times of the reagents on the catalyst, since the catalysts are present, for example, on a larger, generally flat carrier to which, for example, a gas mixture to be converted needs to be applied.

The object of this present invention is to provide a procedure for the production of arrays of inorganic heterogeneous catalysts or their precursors, wherein the resulting catalysts can be tested with less effort and under conditions that are similar to large-scale technical procedures. In addition, the disadvantages of existing systems are to be avoided. The corresponding arrays are also to be provided.

According to this present invention, this is achieved by providing an array of heterogeneous catalysts and/or their precursors, preferably inorganic heterogeneous catalysts and/or their precursors, consisting of a body with continuous channels, preferably parallel continuous channels, with at least  $n$  channels containing  $n$  different, preferably inorganic, heterogeneous catalysts and/or their precursors, wherein  $n$  is at least 2, preferably 10, and particularly preferably 1000, and especially 10000.

In one embodiment of this present invention, the body is a tube bundle reactor or heat exchanger, and the channels are tubes.

In another embodiment of this present invention, the body is a block made from solid material in which the channels are located, for example in the form of boreholes.

The heterogeneous catalysts and/or their precursors are preferably full contacts or carrier catalysts and/or their precursors and are present in bulk form, as a tube wall coating or auxiliary carrier coat.

The term "array of inorganic heterogeneous catalysts or their precursors" refers to an arrangement of different inorganic heterogeneous catalysts or their precursors on predetermined, spatially separate areas of a body, preferably of a body with parallel continuous channels, preferably of a tube bundle reactor or heat exchanger. The geometrical arrangement of the individual areas to each other can be freely chosen. For example, the areas can be arranged in a row (quasi one-dimensional) or in the form of a chessboard pattern (quasi two-dimensional). In the case of a body with parallel continuous channels, preferably a tube bundle reactor or a heat exchanger with a large number of tubes running parallel to each other, the arrangement becomes clear upon viewing a cross-sectional surface perpendicular to the longitudinal axis of the tubes: the result is a surface where the individual tube cross sections reflect the different areas arranged at a spatial distance from each other. The areas or tubes can - for example in the case of tubes with a circular cross section – also be arranged tightly bundled, so that different rows of areas are provided in a staggered arrangement.

The term "body" refers to a three-dimensional object having a multitude of (at least n) continuous channels. The channels therefore connect two surface areas of the body and run through the body. Preferably, the channels run largely, preferably completely, parallel to each other. The body can consist of one or several materials and be solid or hollow. The body can have any suitable geometrical shape. Preferably, the body has two surfaces running parallel to each other, each having one opening of the channels. The channels run preferably perpendicular to such surfaces. One example for such a body is a cuboid or cylinder in which the channels run between two parallel surfaces; however, a multitude of similar geometries is also conceivable.

The term "channel" refers to the connection between two openings on the body surface running through the body which permits, for example, a fluid to pass through the body. The channel can have any geometry. The channel may have a profile which varies over the length of the channel or preferably a constant channel profile. The channel profile may, for example, have an oval, round or polygonal circumference with straight or curved connections between the corner points of the polygon. A round or equilateral polygonal cross section is preferred. Preferably, all channels in the body have the same geometry (in terms of cross section and length) and run parallel to each other.

The terms "tube bundle reactor" and "heat exchanger" refer to bundled parallel arrangements of a large number of channels in the form of tubes, wherein the tubes may have any cross section. The tubes are arranged in a permanent spatial relationship with each other, are preferably provided at a spatial distance from each other, and are preferably covered by a jacket which encloses all tubes. This makes it possible to conduct e.g. a heating or cooling medium through the jacket to ensure that the temperature of all tubes is uniformly controlled.

The term "block consisting of a solid material" refers to a body made from a solid material (which, in turn, may consist of one or several base materials), in which the channels are provided, for example in the form of boreholes. The geometry of the channels (boreholes) can be freely chosen, as described above for the channels in general. The channels (boreholes) need not be created through drilling, but may also be recessed, e.g. during molding of the solid body/block, for example through extrusion of an organic and/or inorganic molding material (for example through a suitable nozzle geometry, in the case of extrusion). In contrast to tube bundle reactors or heat exchangers, in a block, the space in the body between the channels is always filled by a solid material. Preferably, the block consists of one or several metals.

The term "predetermined" means that, for example, a number of different catalysts or catalyst precursors are applied to a tube bundle reactor or heat exchanger in such a way that the distribution of the different catalysts or catalyst precursors among the individual tubes is recorded and can later be retrieved, for example to determine the activity, selectivity and/or long-term stability of the individual catalysts, to permit unequivocal matching of specific measurement values with specific catalyst compositions.

Preferably, the catalysts or their precursors are produced and distributed to the different tubes

of the tube bundle reactor in a computer-controlled manner, wherein the corresponding composition of a catalyst and the position of the tube in the tube bundle reactor, to which the catalyst or catalyst precursor are applied, is stored in the computer and can later be retrieved. The term "predetermined" is therefore used to distinguish this case from a random or statistical distribution of the generally different catalysts or catalyst precursors among the tubes of a tube bundle reactor.

The array according to this present invention of, preferably inorganic, heterogeneous catalysts and/or their precursors can be produced by using different procedures:

Procedure a) comprises the following steps:

- a1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or element compounds of the elements present in the catalyst and/or catalyst precursor and possibly of dispersions of inorganic carrier materials,
- a2) possibly the addition of coupling agents, binding agents, viscosity regulators, pH regulators and/or solid inorganic carriers to the solutions, emulsions and/or dispersions,
- a3) simultaneous or successive coating of the channels of the body with the solutions, emulsions and/or dispersions, wherein in each channel, a predefined quantity of the solutions, emulsions and/or dispersions is applied to obtain a predefined composition, and
- a4) possibly the heating of the coated body, possibly in the presence of inert or reactive gases, to a temperature ranging from 20 to 1500° C for drying and possibly sintering or calcinating the catalysts and/or catalyst precursors.

Procedure b) comprises the following steps:

- b1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or element compounds of the elements present in the catalyst and/or catalyst precursors and possibly of dispersions of inorganic carrier materials,
- b2) possibly the addition of coupling agents, binding agents, viscosity regulators, pH regulators and/or solid inorganic carriers to the solutions, emulsions and/or dispersions,
- b3) simultaneous or successive coating of the catalyst carriers present in the channels of the body with the solutions, emulsions and/or dispersions, wherein in each channel, a predefined quantity of the solutions, emulsions and/or dispersions is added to obtain a predefined composition on the catalyst carriers, and

b4) possibly the heating of the body with the coated catalyst carriers in the channels, possibly in the presence of inert or reactive gases, to a temperature ranging from 20 to 1500° C for drying and possibly sintering or calcinating the catalysts and/or catalyst precursors.

Procedure c) comprises the following steps:

- c1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or element compounds of the elements present in the catalyst and/or catalyst precursors and possibly of dispersions of inorganic carrier materials,
- c2) the mixing of predetermined quantities of the solutions, emulsions and/or dispersions and possibly of precipitating agents in one or several reaction vessels operated in parallel,
- c3) possibly the addition of coupling agents, binding agents, viscosity regulators, pH regulators and/or solid inorganic carriers to the resulting mixture(s),
- c4) the coating of one or several predetermined channels of the body with the mixture or several mixtures,
- c5) the repetition of steps c2) through c4) for other channels of the body, until the channels have been coated with each predetermined catalyst and/or catalyst precursor composition, and
- c6) possibly the heating of the coated body, possibly in the presence of inert or reactive gases, to a temperature ranging from 20 to 1500° C for drying and possibly sintering or calcinating the catalysts and/or catalyst precursors.

Preferably, it comprises the following steps:

- c1) the production of solutions of elemental compounds of the chemical elements present in the catalyst chemical elements, except for oxygen, and possibly of dispersions of inorganic carrier materials,
- c2) the mixing of predetermined quantities of the solutions and/or dispersions and possibly of precipitating agents in one or several reaction vessels operated in parallel, resulting in the precipitation of the chemical elements contained in the catalyst,
- c3) possibly the addition of coupling agents, binding agents, viscosity regulators, pH regulators and/or solid inorganic carriers to the resulting suspension,

- c4) the coating of one or several predetermined tubes of the tube bundle reactor or heat exchanger with the suspension,
- c5) the repetition of steps c2) through c4) for different tubes of the tube bundle reactor or heat exchanger, until the tubes have been coated with the respective predetermined catalyst compositions,
- c6) the heating of the coated tube bundle reactor or heat exchanger, possibly in the presence of inert or reactive gases, to a temperature ranging from 20 to 1500° C for drying and possibly sintering or calcinating the catalysts.

Procedure d) comprises the following steps:

- d1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or element compounds of the chemical elements contained in the catalyst and/or catalyst precursors and possibly of dispersions of inorganic carrier materials,
- d2) the mixing of predetermined quantities of the solutions, emulsions and/or dispersions and possibly of precipitating agents in one or several reaction vessels operated in parallel,
- d3) possibly the addition of coupling agents, binding agents, viscosity regulators, pH regulators and/or solid inorganic carriers to the resulting mixture(s),
- d4) the coating of catalyst carriers contained in one or several predetermined channels of the body with the mixture or one or several of the mixtures,
- d5) the repetition of steps d2) through d4) for other (generally meaning not yet coated) catalyst carriers in the channels of the body, until (preferably all) catalyst carriers present in the channels of the body have been coated with the respective predetermined (generally different) catalyst and/or catalyst precursor compositions, and
- d6) possibly the heating of the body with the coated catalyst carriers in the channels, possibly in the presence of inert or reactive gases, to a temperature ranging from 20 to 1500° C for drying and possibly sintering or calcinating the catalysts and/or catalyst precursors.

In this context, the adhesiveness of the channels (e.g. the inner surface of the tubes) of the body or the catalyst carrier can be increased prior to coating by chemically, physically or mechanically pretreating the interior walls of the channels (e.g. internal tubes) or the catalyst carriers or by applying an adhesive layer. This applies in particular to procedures a) and c) and b) and d), respectively.

Procedure e) comprises the following steps:

- e1) the production of different heterogeneous catalysts and/or their precursors in the form of full contacts with a predetermined composition,
- e2) the application of always one or several of the heterogeneous catalysts and/or their precursors with a predetermined composition to always one or several predetermined channels of the body in which the heterogeneous catalysts are protected from falling out.
- e3) possibly the heating of the body with the heterogeneous catalysts and/or their precursors in the channels, possibly in the presence of inert or reactive gases, to a temperature ranging from 20 to 1500° C for drying and possibly sintering or calcinating the catalysts and/or catalyst precursors.

Procedure f) comprises the following steps:

- f1) coating and possibly heating of predetermined catalyst carriers for the production of predetermined carrier catalysts in the manner defined above in procedures b) and/or d) outside of the body,
- f2) adding the carrier catalysts to predetermined channels of the body,
- f3) possibly the heating of the filled body, possibly in the presence of inert or reactive gases, to a temperature ranging from 20 to 1500° C for drying and possibly sintering or calcinating the catalysts and/or catalyst precursors.

Preferably, the external shape of the carrier catalysts corresponds at least largely, preferably approximately or completely, to the shape of the interior of the channel in the body.

The invention also concerns inorganic heterogeneous catalyst arrays which can be obtained by using one of the above procedures. The arrays can also be produced by combining any of the above procedures.

The procedures are suitable for the production of a large number of catalyst systems, as described for example in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Editors, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley - VCH, Weinheim, 1997.

In addition, the invention concerns a procedure g) for the determination of catalytic properties, in particular the activity, selectivity and/or long-term stability of the catalysts described above as well as below in the description of an array, comprising the following steps:

- g1) possibly activating the catalysts in the body,
- g2) controlling the temperature of the body to reach a desired conversion temperature,
- g3) conducting a liquid reagent or a liquid reaction mixture through (one, several or all) channels of the body,
- g4) (preferably separately) removing the converted fluids from individual or several bundled channels of the body,
- g5) (preferably separately) analyzing the converted fluids removed,
- g6) possibly comparatively interpreting the analytic results of several analyses.

In a preferred embodiment of the procedure, after setting the body to a first conversion temperature in step g2), steps g3) through g6) are performed successively for several different liquid reagents or liquid reaction mixtures, wherein always one purging step with a purging gas is carried out between these steps, and the temperature of the body can then be set to a second conversion temperature, at which the above conversions can be repeated.

At the beginning of the analysis, the collected gas stream of the entire array can be analyzed to detect conversion in the first place.

Afterwards, in case a conversion has occurred, the discharges of the individual tubes or several tubes can be analyzed to determine the optimal catalyst with a minimum number of analytic processes.

Gas can be conducted through individual tubes or several or all tubes together.

Preferably, the liquid reagent or liquid reaction mixture is a gas or gas mixture.

The invention permits the automated production and catalytic activity testing for the purpose of mass screening of heterogeneous catalysts for chemical reactions, in particular for reactions in the gas phase, especially particularly for partial oxidations of hydrocarbons in the gas phase with molecular oxygen (gas phase oxidations).

Reactions and/or conversions suitable for testing purposes are described in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, editors, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley - VCH, Weinheim, 1997, where examples of suitable reactions are mainly listed in volumes 4 and 5 under the numbers 1, 2, 3, and 4.

Examples of suitable reactions are the decomposition of nitrogen oxides, ammonia synthesis, ammonia oxidation, the oxidation of hydrogen sulfide to sulfur, the oxidation of sulfur dioxide, the direct synthesis of methylchlorosilanes, oil refining, the oxidative coupling of methane, methanol synthesis, the hydration of carbon monoxide and carbon dioxide, the transformation of methanol to hydrocarbons, reformation of catalytic activity, catalytic cracking and hydrocracking, coal gasification and liquefaction, fuel cells, heterogeneous photocatalysis, the synthesis of MTBE and T isomerizations, alkylations, aromatizations, dehydrations, hydrations,

hydroformylations, selective and/or partial oxidations, aminations, halogenations, nucleophile aromatic substitutions, addition and elimination reactions, oligomerizations and metathesis, polymerizations, enantioselective catalysis, and biocatalytic reactions.

This present invention shall be explained in more detail below by referring to preferred embodiments.

#### Production of the Inorganic Heterogeneous Catalyst Arrays

First, two or several, preferably 10 or more, very particularly preferably 100 or more, in particular 1000 and more, especially 10000 or more fluid base mixtures (hereinafter referred to as "mixtures") are produced, which contain selected chemical elements of the periodic system, in the form of solutions, emulsions and/or preferably suspensions (dispersions), wherein the mixtures produced in general differ in terms of their chemical composition or concentration. To test reproducibility, several mixtures of the same composition can also be used.

In general, the fluid mixtures contain a fluid chemical component which is used as a solvent, emulsifier or dispersing agent for the other components of the mixture. As solvents or dispersing agents, organic solvents, emulsifiers and/or water, preferably water, are used.

In addition to the chemical elements of the solvent or dispersing agent, the fluid mixtures contain one or several, preferably two or several, particularly preferably three or several chemical elements; in general, however, there are no more than 50 different chemical elements with a quantity of more than 1 percent by weight each. Preferably, the chemical elements are present in the mixtures in a very intimate mix, e.g. in the form of a mixture of different mixable solutions, intimate emulsions with a small drop size and/or preferably as a suspension (dispersion) containing the respective chemical elements in general in the form of a fine-part precipitation, e.g. in the form of a chemical mixed precipitation. The use of sols and gels, in particular those containing the respective chemical elements in a largely homogeneous distribution and preferably those displaying favorable adhesiveness and flow for subsequent coating, has been found to be particularly beneficial. As base compounds for the selected chemical elements, essentially the elements themselves, preferably in a finely distributed form, as well as all compounds containing the selected chemical elements in a suitable manner, such as oxides, hydroxides, oxide hydroxides, inorganic salts, preferably nitrates, carbonates, acetates and oxalates, metal organic compounds, alkoxides, etc., can be used. The corresponding base compounds can be used in solid form, in the form of solutions, emulsions, and/or in the form of suspensions.

Preferred element compounds, in particular catalytically active metals, are water-soluble oxides, hydroxides or salts with organic or inorganic acids. Active metals are preferably found in the B series of the periodic system of the elements, for example in the 5. and 6. B series for oxidation catalysts and in the platinum group for hydration catalysts. The procedure according to this present invention also permits the screening of elements which have not yet been

considered to be catalytically active (untypical elements), in particular metals or metal oxides.

In addition, the fluid mixture can contain other compounds which impact the adhesive properties and the flow behavior of the fluid mixture on the channel's and/or the tube's interior side or catalyst carrier and therefore the coating properties of the fluid mixture. Ethylene glycol or glycerin, as described in DE-A 44 42 346, for example, and e.g. maleic acid copolymers shall be mentioned as organic compounds, and as inorganic compounds, e.g. SiO<sub>2</sub>, Si organic compounds or siloxanes shall be specifically pointed out.

In addition, the mixtures can contain inorganic carrier materials known from prior art, such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, active carbon, MgO, SiC or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, which in general increase the surface accessible for catalysis of the catalytically active chemical elements contained in the mixture, which, in addition, can impact the catalytic properties of the resulting active masses and which also can influence the adhesive or flow properties of the resulting mixture. Generally speaking, this yields coatings which contain the preferably oxidic, nitridic or carbidic carrier material in addition to the actual catalytic material. While mixing the components or during subsequent heating of the coating, however, the aforementioned carrier material can also react with the chemical elements used in the process to yield a new solid body material.

Furthermore, the mixtures used can additionally contain an inorganic and/or organic binding agent or a binding system which stabilizes the mixture used. For that purpose, e.g. binding agents or binding systems containing metal salts, metal oxides, metal oxide hydroxides, metal oxide hydroxide phosphates and/or eutectic compounds which melt at the application temperature of the catalyst.

In addition, the mixture can be set to a defined pH range by adding acids and/or bases. In many cases, pH neutral suspensions are used. For that purpose, it is advantageous to set the mixture to a pH value between 5 and 9, preferably between 6 and 8. Special results can be obtained by using the procedure according to this present invention in case the mixture has a high percentage of solids of up to 95 percent by weight, preferably between 50 and 80 percent by weight, while its viscosity is low. In the case of insufficient precipitation, precipitating agents such as ammonia can be added.

In a preferred embodiment of this present invention, the mixture is stirred after and in general also during production, and its flow is measured on an ongoing basis, although at least at the end of production. This can be carried out by e.g. measuring the electric current requirement of the stirrer assembly. Based on this measurement, the viscosity of the suspension can be set, e.g. by adding further solvents or thickening agents, to yield optimal adhesion, coating thickness and coating thickness uniformity on the interior wall of the tube or auxiliary carrier (catalyst carrier) to be coated.

As a basic rule, the invention is not limited to specific catalyst materials and catalyst compositions. The mixture can be produced in parallel or successively and is generally

prepared in an automated manner, e.g. by means of a pipetting device or pipetting robot or also by using an ink jet procedure, as described, for example, in US 5,449,754.

To coat the tubes of the tube bundle reactor or heat exchanger as per variation a) of the procedure, solutions, emulsions or suspensions of individual elements or element compounds can be applied separately or successively to the tubes. Simultaneous application can be carried out, for example, by means of a modified ink jet (ink jet printer printing head) with separate feeds for the individual solutions, emulsions or suspensions and which permits simultaneous spraying. Compared with this variation a) of the procedure, variation b) of the procedure is preferred, which is in particular carried out as described below:

To produce the catalysts or their precursors, solutions, emulsions and/or suspensions of the required elements are initially prepared in separate vessels. Frequently, these are metal salt solutions, for example nitrates. From the separate solutions, the quantities required for the production of a catalyst or catalyst precursor are transferred to a small separate reaction vessel in the desired quantities, where the components are thoroughly mixed. Dosing can be performed for example by means of a pipetting device or an ink jet. Once the components are mixed, the components may react or precipitate. By means of precipitating agents such of ammonia, a precipitation is caused or completed, as a result of which in many cases, a suspension of the mixed catalyst precursor material is obtained.

Since the suspension is supposed to have a suitable viscosity to allow its application to and distribution in a tube of the tube bundle reactor and ensure the most uniform distribution possible and largely well-bonded distribution of the catalyst or catalyst precursor on the tube's interior wall, if necessary, the suitable viscosity of the suspension can, as described above, set to the desired value by using further additives. The suspension can be removed from the reaction vessel, for example by means of pipets, and the suspension can be distributed in the tube, as described, by splashing or spraying. In this case, the reaction vessel can be partially or fully emptied. Several reaction vessels can be operated in parallel, or one reaction vessel can, once partially emptied, be refilled with other components to obtain a modified composition.

The coating with the prepared mixtures is preferably carried out by spraying of the different parts of a, in particular, metallic tube reactor or heat exchanger, in particular the interior walls of the tubes of (preferably metallic) reaction tubes of a tube bundle reactor, with a coating with a thickness of between 10 and 2000  $\mu\text{m}$ , wherein in general, each tube is coated with a mixture of different compositions (to check reproducibility, several mixtures of the same composition can also be used in several tubes).

To check coating thickness effects (such as transport effects), the same catalyst compositions can also be applied with different coating thicknesses to different tubes.

In another variation of the invention, auxiliary carriers (preferably metallic or ceramic tubes) are

used which, after or preferably prior to their insertion into the reaction tubes of a tube bundle reactor, have been coated with the fluid mixture.

The parts of the preferably metallic, heat exchanger, which have been coated with the fluid mixture prepared prior thereto are preferably the interior walls of tubes of preferably metallic tube bundle reactors. The reaction tubes of the tube bundle reactor can have any desired profile, although they generally have a round and, in particular, a circular cross section. The internal diameter is preferably between 0.2 and 70 mm, particularly between 1 and 25 mm, and very particularly between 3 and 10 mm. The tube bundle reactor can have up to 30,000 reaction tubes or more, preferably between 10 and 20,000, particularly preferably between 100 and 10,000 reaction tubes, each of which is generally coated with a different composition.

The coating with fluid mixtures can be applied by sponging, dip-coating, brushing, spin-coating, spraying and/or dipping. Additionally, the mixture can be poured into the individual tubes and centrifuged at 200 to 1000 rpm, preferably at 300 to 800 rpm. In a preferred embodiment, the coatings are produced on the interior side of the reaction tubes through spray deposition of the aforementioned fluid mixture. In this case, the spray-deposited mixture material is pressed into the roughnesses of the substrate surface, as a result of which air bubbles beneath the coating are prevented. In this case, the mixture used can also fully adhere to the coated interior side, while a part of the mixture may also drop out again, in particular in the case of low adhesion and/or low viscosity of the mixture. The auxiliary carriers to be coated, e.g. in the form of internal tubes, can be fully or only partially coated. In this case, in particular the corresponding reactor tube inlet and reactor tube outlet can not be coated by providing a suitable device, in order to avoid subsequent leaking problems with the fluid's feeding and eduction devices to be connected. A coating procedure wherein the mixture is spray-deposited in the preheated tube or such mixture is applied to the preheated tube by dipping has also been proven to be beneficial. In this case, the metallic base body is preheated, prior to spray-depositing the suspension, to between 60 and 500° C, preferably between 200 and 400° C, and particularly preferably to between 200 and 300° C, and coated at such temperature with the mixture described above. In this case, a large part of the volatile components of the mixture evaporates, forming a layer of the catalytically active metal oxide with a thickness of preferably between 10 and 2000 µm, particularly preferably between 20 and 500 µm on the preferably metallic base body. This type of production can, e.g. as described in DE-A-25 10 994, be performed with a variation where the mixture is not applied to a preheated carrier, but rather to a preheated, preferably metallic, base body.

To obtain particularly thick layers or particularly homogeneous coatings, the reaction tubes can also be coated several times in a row mesh. In this case, between the individual coatings of a reaction tube, separate drying and/or calcination and/or sintering steps can be performed. In the case of spraying, the interior walls are preferably coated by means of one or several spray lances, preferably with one or several mobile spray lances. In this case, during spraying, the spray lance is pulled, e.g. by means of an automatic device, through the tube to be coated with a defined constant or varying speed.

The thickness of the layer to be applied after drying and possibly calcination or sintering is

preferably between 10 and 2000  $\mu\text{m}$ , particularly preferably between 20 and 500  $\mu\text{m}$ .

In addition, prior to the coating, to the internal tube, a coupling agent is first applied, and to such coupling agent, a catalytically active top layer containing a catalytic material is then applied. By using a coupling agent, the bonding of the catalytically active top layer on the internal tube can be increased. In addition, by using a coupling agent, the pot lives can be increased. Suitable coupling agents are described above.

In addition, the bonding of the catalytic layer can be increased by chemically, physically or mechanically pretreating the internal tube prior to coating. In the case of chemical pretreatment, the internal tubes can be stained, e.g. with alkalis or preferably with acids. Furthermore, the internal tube can e.g. be roughed by blasting with a dry blasting medium, in particular emery or quartz sand, to improve adhesion. In addition, cleaning agents representing a suspension of hard particles, e.g. emery, in a dispersion fluid have also been found to be beneficial.

In addition, the coating of the preferably metallic internal tube can also contain, as components, auxiliary carriers and a catalytically active top layer containing a catalyst material, as described for example in DE-A-196 00 685. In this case, the auxiliary carrier has preferably an exterior shape which at least largely corresponds to the geometry of the surface to be coated. As auxiliary carriers, for example metallic or ceramic bodies can be used, e.g. wire meshes or tubes made from metal or ceramic. In this case, at least the auxiliary carrier and preferably only the auxiliary carrier is coated with the catalytically active top layer, and the coated auxiliary carrier is arranged in the entire interior of the reaction tube or preferably in a part of the interior of the reaction tube. In this tube-in-tube-arrangement, the outer tube can be tapered, for example on one end, to prevent the internal tube from falling out; on the other end, the projecting internal tubes can be pressed into the outer tube, for example by means of springs or a spring-loaded material.

The particularity of the procedure according to this present invention is that each auxiliary carrier in the tube bundle reactor used has generally a different composition or also a different coating thickness of the catalytic coating. In addition, the coated auxiliary carriers can easily be replaced by other auxiliary carriers with other coatings. For example, a suitable reactor construction (provision of shutoff valves, etc.) may permit the replacement of individual auxiliary carriers during reactor operation.

When heating the coated tube bundle reactor in vacuum or in a defined gas atmosphere to temperatures between 20 and 1500° C, preferably between 60 and 1000° C, particularly preferably between 200 and 600° C, and very particularly preferably between 250 and 500° C, the preferably aqueous solvent is removed from the previously applied coating by drying. At a higher temperature, in addition, the particles forming the coating can furthermore be sintered or calcinated. This process generally yields the actual catalytically active coating.

For the purpose of temperature control, the reaction tubes are preferably enclosed by a heat carrier medium, for example by a salt melt or liquid metal such as Ga or Na. In this case, the liquid heat carrier medium is preferably supplied and removed at opposite locations of the tube bundle reactor, e.g. by means of a pump, for subsequent conduction over a (e.g. air-cooled) heat exchanger for heating or cooling. On one hand, the heat carrier medium ensures that the temperature for drying, for the possibly following sintering of the coating and for the subsequent fluid phase test reaction is reached in the reaction tubes. On the other hand, the heat carrier medium removes the quantity of heat produced during the subsequent test reaction, as a result of which, along the catalyst coating, the formation of so-called hot spots, which locally have a higher temperature than in remainder of the catalyst coating, is suppressed.

This type of reaction design ensures that the heat generated during the reaction is removed in an excellent manner, as a result of which virtually no more hot spots occur.

In another embodiment of the invention, the space located between the reaction tubes is filled with a solid material, preferably a metal, or with a solid metal alloy. In this case, the tube bundle reactor ends in a material block as described above, in particular a metal block with channels or boreholes. The internal diameter of the boreholes corresponds to the internal diameter of the reaction tubes of the tube bundle reactor.

It is also possible to produce different heterogeneous catalysts in the form of full contacts or carrier catalysts by using prior art procedures, for example combinatorial procedures, with a predetermined composition, and always apply one of these previously prepared heterogeneous catalysts to always one or several predetermined tubes of the tube bundle reactor or heat exchanger. In this case, the types of molding bodies known from prior art can be used. For each individual tube, the filling height or the inert content of a filling can be varied, or other filling parameters can be set.

The catalysts are tested by converting liquid reagents or reaction mixtures which are generally available in liquid or preferably gaseous form. Oxidation catalysts are preferably tested by parallel or successive application to individual, several or all tubes of the coated tube bundle reactor of a gas mixture consisting of one or several saturated, unsaturated or multiply unsaturated organic educts (e.g. hydrocarbons, alcohols, aldehydes, etc.), oxygen-containing gas (e.g. air, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) and/or e.g. H<sub>2</sub>, and possibly an inert gas, e.g. nitrogen or a noble gas, at temperatures between 20 and 1200° C, preferably between 50 and 800° C, particularly preferably between 80 and 600° C, wherein by means of a suitable device, the parallel or successive separate removal of the respective gas streams of individual, several or all reaction tubes of the tube bundle reactor is ensured.

Through the reaction tubes of the tube bundle reactor, which are usually coated with different compositions, for example a gas mixture from e.g. an oxygen-containing gas (e.g. air, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) and/or H<sub>2</sub> and the organic educt to be converted is conducted. In addition to the aforementioned gaseous substances, however, other gaseous substances, such as

substances containing Cl or P, may also be present. In this case, the gas mixture can successfully be conducted through the individual reactor tubes; in a preferred embodiment, the gas mixture is conducted through the reaction tubes in such a way that the gas mixture simultaneously flows through all tubes. During the onset of the reaction, i.e. during the activation time of the catalytic coatings of the composition of the feeds, the temperature of the heat exchange medium or of the reaction tube, respectively, the residence time of the feeds and/or the pressure of the entire gas in the tube bundle reactor are changed. The product gases leaving the respective reaction tube, which are formed through the conversion of the reaction gases used, are drawn off, in general separately, but possibly also together, and analyzed e.g. in terms of their composition by different probes or analytic procedures, respectively.

The aforementioned gas mixture can also be applied to the coated tube bundle reactor directly after coating with the suspension (while omitting the drying and sintering or calcinating step), while in this case, the drying and possibly following sintering process is carried under the aforementioned gas mixture. In this case, the composition of the coating of the internal tube may change. In particular, oxidic coatings can partially or fully release their oxygen under highly reducing conditions or integrate oxygen into their structure under highly oxidizing conditions.

A constant gas mixture can be fed to the individual, differently coated reaction tubes of the tube bundle reactor e.g. via a gas supply hood, which can be mounted on the tube bundle reactor in an essentially gas-tight manner.

The gases used can be mixed prior to supplying them to the gas supply hood or only within the same, e.g. by means of a static mixer.

The individual reaction gases can be drawn off via a device essentially mounted in a gas-tight manner on the tube bundle reactor, with the individual reaction gases of individual, several or all reaction tubes being drawn off separately and subsequently being separately analyzed via a valve connection.

Another method to separately draw of the individual waste gases of the generally differently coated reaction tubes is to use e.g. a computer-controlled mechanically operated "breather device" with a breather line for the gas to be drawn off, which is essentially automatically positioned on, in or above the outlet of the corresponding reaction tube and which then takes a reaction gas sample. Positioning and removal of the respective reaction gases is preferably carried out in such a way that only the reaction gas to be analyzed later and no additional foreign gas penetrates the breather line from the outside. In case the breather device is positioned on the end of the reaction tube, mounting the breather line on the end of the reaction tube, e.g. by pressing the breather device onto the face of the tube reactor, in an essentially gas-tight manner is advantageous. In case the breather device is positioned in or above the outlet of the respective reaction tube, it is advantageous to suck the reaction gases

into the breather devices by means of an underpressure created in the breather line in such a way that the volume of the reaction gases sucked in is limited so that no additional foreign gases are sucked into the breather line. In this case, positioning the breather line in the outlet of the respective reaction tube has been found to be particularly advantageous in case the end of the breather line is tapered in such a way that by inserting the breather line into the end of the respective reaction tube, the reaction gases leaving the respective reaction tube are sealed off from the external space in an essentially gas-tight manner. Once the reaction gas has been removed from the corresponding reaction tube of the tube bundle reactor, the breather device is positioned - preferably automatically - on, in or above another outlet of another reaction tube, generally the adjacent one, to once again draw off gas. This way, all waste gases of the reaction tubes can be separately accessed for sampling and subsequently analyzed. However, not only can the positioning device be moved into or above the outlet of reaction tube while the tube bundle reactor is permanently secured, but the breather line can be permanently secured during positioning while the tube bundle reactor is moved accordingly. During positioning, both the breather device as well as the tube bundle reactor can also be moved. In a preferred embodiment of the procedure, the tube bundle reactor remains unchanged, and only the breather device is moved during positioning above or onto the respective end of the reaction tubes. In another preferred embodiment of the procedure, the tube bundle reactor is rotated with respect to its axis during positioning, while the breather line, during positioning above the respective end of the reaction tubes, moves along a line in the direction of the axis of rotation of the tube bundle reactor, while in the case of positioning on the respective end of the reaction tubes, the breather device additionally moves parallel to the reactor axis. Several breather devices may simultaneously be used in sampling the different reaction gases. In addition, several tubes can also be sampled together.

In the same way as gas is drawn off via so-called breather lines, as an alternative to the gas supply hood, gas can be supplied based on the same principle, in which case the individual tubes are tested sequentially. In this case, the waste gas breather line must be positioned simultaneously with the fresh gas supply line.

The catalytic performance of the individual catalytic coatings of the individual reaction tubes can be screened through chemical analysis of the respective gas streams by using suitable methods known from prior art. In the process, the composition of the gas streams separately drawn off from the individual reaction tubes of the tube bundle reactor is separately tested by using suitable devices, e.g. based on gas chromatography with FID and/or WLD as a detector, or e.g. by means of mass spectrometry. In this case, the gas composition obtained is screened in particular in terms of its relative content of the desired product(s), and the resulting concentrations are compared with the converted educt, yielding values for the respective activity and product selectivities. In many cases, it is useful to measure the product selectivities of the individual catalysts over a prolonged period, generally ranging from a few hours to several weeks. During the selection of the most suitable catalyst coating for each reaction, it may be advisable, in order to reduce the number of gas analyses, to only determine the repeat measurements for gas compositions of selected reactor tubes which exceed a desired threshold concentration or threshold selectivity of specific products.

Once the catalytic test has been completed, the interior catalytic coatings that have been applied can be removed so that the resulting tube bundle reactor is once again ready for catalytic coating.

The catalyst coatings can be renewed by at least largely removing the old catalytically active top layer of the coating and applying a new catalytically active coating by sponging, brushing, spin-coating, spraying, and/or dipping. It is advisable to use the same coating procedure used to apply the catalytic activity coating that was just removed. In particular, the catalytically active top layer of the coating can be easily removed by blasting with a blasting medium, e.g. emery, silicon carbide, fine sand or the like. Alternatively, a treatment with water vapor or the use of chemical removal methods has also proven to be efficient.

One efficient method for removing the interior coatings - for example after catalyst testing – is to use brushing devices, e.g. analogous to a bottle brush, usually in connection with the aforementioned cleaners. It is preferred that interior coatings are at least largely removed in an automated manner.

The procedure according to this present invention can easily be performed in an automated manner by robots. Coating the tubes with the catalyst ensures optimal fluid flow, only causes little pressure drop, and prevents obstructions in the individual reaction tubes of the tube bundle reactor.

The spatial separation and clear identification of the tested coatings offers the advantage that one apparatus (tube bundle) can be used to simultaneously test a number of materials, generally the same in number as the tubes, in a less costly and more expeditious manner.

In addition, compared with other systems, e.g. aperture sheets, CVD arrays, the tube bundle reactor offers the benefit of permitting testing as close as possible to the technical process (with the scale-up ability remaining the same). A technically relevant optimization can be carried out in a very expeditious and cost-effective manner, in particular also due to the fact that a large number of catalysts can be tested in parallel/simultaneously under identical conditions.

## Claims

1. An array of heterogeneous catalysts and/or their precursors, comprising a body having preferably parallel, continuous channels and in which at least n channels contain n different heterogeneous catalysts and/or their precursors, wherein n is 2, preferably 10, particularly preferably 1000, and especially 10000.
2. An array according to Claim 1 wherein the heterogeneous catalysts are inorganic heterogeneous catalysts.
3. An array according to Claim 1 or 2 wherein the body is a tube bundle reactor or a heat exchanger and the channels are tubes, or the body is a block made from a solid material with channels.
4. Array according to one of Claims 1 through 3 wherein the heterogeneous catalysts and/or their precursors are full contacts or carrier catalysts and/or their precursors and are present in bulk form, a tube wall coating or an auxiliary carrier coating.
5. A procedure for the production of arrays according to one of Claims 1 through 4, comprising the following steps:
  - a1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or element compounds of the elements present in the catalyst and/or catalyst precursor, and possibly of dispersions of inorganic carrier materials,
  - a2) possibly the addition of coupling agents, binding agents, viscosity regulators, pH regulators and/or solid inorganic carriers to the solutions, emulsions and/or dispersions,
  - a3) simultaneous or successive coating of the channels of the body with the solutions, emulsions and/or dispersions, wherein to each channel, a predefined quantity of the solutions, emulsions and/or dispersions is added to obtain a predefined composition, and
  - a4) possibly the heating of the coated body, possibly in the presence of inert or reactive gases, to a temperature ranging from 20 to 1500° C for drying and possibly sintering or calcinating the catalysts and/or catalyst precursors.
6. A procedure for the production of arrays according to one of Claims 1 through 4, comprising the following steps:

- b1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or element compounds of the elements present in the catalyst and/or catalyst precursors, and possibly of dispersions of inorganic carrier materials,
- b2) possibly the addition of coupling agents, binding agents, viscosity regulators, pH regulators and/or solid inorganic carriers to the solutions, emulsions and/or dispersions,
- b3) simultaneous or successive coating of the catalyst carriers present in the channels of the body with the solutions, emulsions and/or dispersions, wherein to each channel, a predefined quantity of the solutions, emulsions and/or dispersions is added to obtain a predefined composition on the catalyst carriers, and
- b4) possibly the heating of the body with the coated catalyst carriers in the channels, possibly in the presence of inert or reactive gases, to a temperature ranging from 20 to 1500° C for drying and possibly sintering or calcinating the catalysts and/or catalyst precursors.

7. A procedure for the production of arrays according to one of Claims 1 through 4, comprising the following steps:

- c1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or element compounds of the chemical elements present in the catalyst and/or catalyst precursors, and possibly of dispersions of inorganic carrier materials,
- c2) the mixing of predetermined quantities of the solutions, emulsions and/or dispersions and possibly of precipitating agents in one or several reaction vessels operated in parallel,
- c3) possibly the addition of coupling agents, binding agents, viscosity regulators, pH regulators and/or solid inorganic carriers to the resulting mixture(s),
- c4) the coating of one or several predetermined channels of the body with the mixture or several mixtures,
- c5) the repetition of steps c2) through c4) for other channels of the body, until the channels have been coated with each predetermined catalyst and/or catalyst precursor composition, and
- c6) possibly the heating of the coated body, possibly in the presence of inert or reactive gases, to a temperature ranging from 20 to 1500° C for drying and possibly sintering

or calcinating the catalysts and/or catalyst precursors.

8. A procedure for the production of arrays according to one of Claims 1 through 4, comprising the following steps:

- d1) the production of solutions, emulsions and/or dispersions of elements and/or element compounds of the chemical elements contained in the catalyst and/or catalyst precursors, and possibly of dispersions of inorganic carrier materials,
- d2) the mixing of predetermined quantities of the solutions, emulsions and/or dispersions and possibly of precipitating agents in one or several reaction vessels operated in parallel,
- d3) possibly the addition of coupling agents, binding agents, viscosity regulators, pH regulators and/or solid inorganic carriers to the resulting mixture(s),
- d4) the coating of catalyst carriers contained in one or several predetermined channels of the body with the mixture or one or several of the mixtures,
- d5) the repetition of steps d2) through d4) for other channels of the body, until the catalyst carriers present in the channels of the body have been coated with each predetermined catalyst and/or catalyst precursor compositions, and
- d6) possibly the heating of the body with the coated catalyst carriers in the channels, possibly in the presence of inert or reactive gases, to a temperature ranging from 20 to 1500° C for drying and possibly sintering or calcinating the catalysts and/or catalyst precursors.

9. A procedure according to Claim 5 or 7 wherein the adhesiveness of the channels of the body is increased prior to the coating by chemically, physically or mechanically pretreating the interior walls of the channels or by applying an adhesive layer.

10. A procedure for the production of arrays according to one of Claims 1 through 4, comprising the following steps:

- e1) the production of different heterogeneous catalysts and/or their precursors in the form of full contacts with a predetermined composition,
- e2) the application of always one or several of the heterogeneous catalysts and/or their precursors with a predetermined composition to always one or several predetermined channels of the body in which the heterogeneous catalysts are protected from falling out.

- e3) possibly the heating of the body with the heterogeneous catalysts and/or their precursors in the channels, possibly in the presence of inert or reactive gases, to a temperature ranging from 20 to 1500° C for drying and possibly sintering or calcinating the catalysts and/or catalyst precursors.

11. A procedure for the production of arrays according to one of Claims 1 through 4, comprising the following steps:

- f1) the coating and possibly heating of predetermined catalyst carriers for the production of predetermined carrier catalysts of the type defined in Claims 6 or 8 outside of the body,
- f2) the addition of the carrier catalysts to predetermined channels of the body,
- f3) possibly the heating of the filled body, possibly in the presence of inert or reactive gases, to a temperature ranging from 20 to 1500° C for drying and possibly sintering or calcinating the catalysts and/or catalyst precursors.

12. A procedure according to Claim 11 wherein the external shape of the carrier catalysts at least essentially corresponds to the form of the interior of the channel in the body.

13. An array which can be obtained by using one of the procedures according to one of Claims 5 through 12.

14. A procedure to determine the activity, selectivity and/or long-term stability of the catalysts in an array according to one of Claims 1 through 4 or 13, comprising the following steps:

- g1) possibly activating the catalysts in the body,
- g2) controlling the temperature of the body to reach a desired conversion temperature,
- g3) conducting a liquid reagent or a liquid reaction mixture through channels of the body,
- g4) discharging the converted fluids from individual or several bundled channels of the body,
- g5) analyzing the converted fluids discharged,
- g6) possibly comparatively interpreting the analytic results of several analyses.

15. A procedure according to Claim 14 wherein after setting the temperature of the body to a first conversion temperature during step g), steps g3) through g6) are carried out one after the other for several different liquid reagents or liquid reaction mixtures, wherein a purging

step with a purging gas is performed between each step, and the body can then be set to a second conversion temperature, at which the above conversions can be repeated.

16. A procedure according to Claim 14 or 15 wherein the liquid reagent or liquid reaction mixture is a gas or a gas mixture.
17. A procedure according to one of Claims 14 through 16 wherein the conversion is a gas phase oxidation.
18. A procedure according to Claim 17 wherein a reaction mixture containing molecular oxygen is used.
19. A procedure according to Claim 6 or 8 wherein the adhesiveness of the catalyst carrier in the body is increased prior to coating by chemically, physically or mechanically pretreating the catalyst carrier or by applying an adhesive layer.
20. A procedure according to one of Claims 5 through 12 and 14 through 19 wherein the procedures are automated.

⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 198 06 848 A 1

⑥ Int. Cl. 6:  
B 01 J 35/02  
B 01 J 37/02  
B 01 J 37/00  
B 01 J 8/06  
// F28D 7/00

⑦1 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦4 Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

⑦2 Erfinder:  
Hibst, Hartmut, Prof. Dr., 69198 Schriesheim, DE;  
Tenten, Andreas, Dr., 67487 Maikammer, DE;  
Demuth, Dirk, Dr., 68161 Mannheim, DE; Schueth,  
Ferdi, Prof. Dr., 61440 Oberursel, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingesichteten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur kombinatorischen Herstellung und Testung von Heterogenkatalysatoren

⑤5 Der Array aus Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern ist aus einem Körper aufgebaut, der bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist und in dem mindestens  $n$  Kanäle  $n$  unterschiedliche Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei  $n$  den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000, hat.  
Ein Verfahren zur Herstellung des Arrays umfaßt die folgenden Schritte:  
a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersions von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente und gegebenenfalls von Dispersions anorganischer Trägermaterialien,  
a2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersions,  
a3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des Körpers mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersions, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersions eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung zu erhalten, und  
a4) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

DE 198 06 848 A 1

1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kombinatorischen Herstellung und Testung von Heterogenkatalysatoren und nach diesem Verfahren erhaltene Katalysatoren.

Zur Herstellung und Untersuchung von neuen chemischen Verbindungen hat sich neben der klassischen Chemie, die auf die Synthese und Untersuchung einzelner Substanzen gerichtet ist, die sogenannte kombinatorische Chemie entwickelt. Hierbei wurden zunächst eine Vielzahl von Reaktanten in einer Eintopfsynthese eingesetzt und untersucht, ob das entstandene Reaktionsgemisch die gewünschten Eigenschaften, beispielsweise eine pharmakologische Wirksamkeit, zeigte. Wurde eine Wirksamkeit für ein derartiges Reaktionsgemisch gefunden, mußte in einem weiteren Schritt ermittelt werden, welche spezielle Substanz im Reaktionsgemisch für die Wirksamkeit verantwortlich war. Neben dem hohen Aufwand zur Ermittlung der eigentlich aktiven Verbindung war es zudem schwierig, bei einer Vielzahl von Reaktanten unerwünschte Nebenreaktionen auszuschließen.

Bei einem anderen Ansatz der kombinatorischen Synthese erfolgt die Synthese einer Vielzahl von Verbindungen durch gezielte Dosierung und Umsetzung einer Reihe von Reaktanten in einer Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionsgefäßern. Bei diesem Verfahren liegt vorzugsweise in jedem Reaktionsgefäß ein Umsetzungsprodukt vor, so daß bei beispielsweise gegebener pharmakologischer Wirksamkeit eines Gemisches die zu seiner Herstellung eingesetzten Ausgangsstoffe sofort bekannt sind.

Neben ersten Anwendungen dieser spezifischeren kombinatorischen Synthese bei der Suche nach neuen pharmakologisch wirksamen Substanzen erfolgte in jüngster Zeit eine Ausdehnung des Syntheseverfahrens auch auf niedermolekulare organische Verbindungen sowie organische und anorganische Katalysatoren.

In F. M. Menger et al., "Phosphatase Catalysis Developed via Combinatorial Organic Chemistry", J. Org. Chem. 1995, 60, Seiten 6666 bis 6667 ist die Herstellung von organischen Katalysatoren mit kombinatorischen Verfahren beschrieben. An ein Polyallylamin wurden über Amidbindungen 8 funktionalisierte unterschiedliche Carbonsäuren gebunden. Zusätzlich wurden unterschiedliche Metallionen über eine Komplexbildung an das Polymer gebunden. Die erhaltenen Polymere wurden sodann auf ihre Phosphatase-Aktivität hin untersucht. Es ist nicht beschrieben, ob die Katalysatoren nach einem automatisierten Herstellungsverfahren erhalten wurden. Es ist lediglich die Herstellung einzelner Katalysatoren beschrieben.

In C. L. Hill, R. D. Gall, "The first combinatorially prepared and evaluated inorganic catalysts. Polyoxometalates for the aerobic oxidation of the mustard analog tetrahydrothiophene (THT)", J. Mol. Catalysis A: Chemical 114 (1996), Seiten 103 bis 111 ist die kombinatorische Herstellung und Testung von Polyoxometallaten für die aerobe Oxidation von Tetrahydrothiophen beschrieben. Die Polyoxometallate wurden durch Vermischen unterschiedlicher Anteile von Metallsalzlösungen der gewünschten Metalle hergestellt. Dazu wurden Wolframat-, Molybdat- und Vanadatlösungen sowie eine Natriumhydrogenphosphatlösung hergestellt. Nach dem Dosieren der entsprechenden Lösungen wurde der pH-Wert auf einen vorbestimmten Wert eingestellt und eine Umsetzung herbeigeführt. Die erhaltenen Katalysatoren wurden in gelöster Form für die Umsetzung eingesetzt. Es ist nicht beschrieben, ob die Katalysatorherstellung automatisiert erfolgte.

Verfahren zur gezielten Dosierung unterschiedlicher Mengen verschiedenster nütziger Reaktanten in ein Array

2

von Reaktionsgefäßen, die beispielsweise einer Tüpfelplatte ähneln können, sind in US 5,449,754 beschrieben. Dazu wird der Druckkopf eines Tintenstrahldruckers, der mit Vorratslösungen der Reaktanten verbunden ist, mit Hilfe eines XY-Positionierers über dem Array bewegt und die Abgabe der Flüssigkeiten mit einem Computer gesteuert.

In F. C. Moates et al., "Infrared Thermographic Screening of Combinatorial Libraries of Heterogeneous Catalysts", Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 4801 bis 4803 ist die Untersuchung kombinatorisch hergestellter Bibliotheken von Heterogenkatalysatoren durch IR-Untersuchung beschrieben. Die Katalysatoren bestanden aus unterschiedlichen Elementmetallen, die auf Aluminiumoxid aufgebracht waren. Sie wurden in bezug auf die katalytische Aktivität der Wasserstoffoxidation untersucht. Die einzelnen Katalysatoren wurden durch Tränken von Aluminiumoxid-Pellets in entsprechenden Metallsalzlösungen, Trocknen und Calcinieren hergestellt. Dabei ist nicht angegeben, ob die Herstellung automatisiert erfolgte.

Die unterschiedlichen Pellets wurden an vorbestimmten Plätzen auf einem Träger abgelegt und unter Reaktionsbedingungen mit Wasserstoff kontaktiert. Bei einer katalytischen Aktivität erwärmt sich der Katalysator, und die Erwärmung wurde mit Hilfe einer Infrarot-Kamera gemessen, wodurch die aktiven Katalysatoren ermittelt werden können.

In B. E. Baker et al., "Solution-Based Assembly of Metal Surfaces by Combinatorial Methods", J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, Seiten 8721 bis 8722 ist die Herstellung von unterschiedlich zusammengesetzten Metallocberflächen durch kombinatorische Verfahren beschrieben. Dazu wird eine silanbeschichtete Glasplatte mit einer vorbestimmten Geschwindigkeit in eine kolloide Goldlösung eingetaucht, so daß sich ein Gradient der Goldverteilung auf dem Substrat ergibt. Nach Entnehmen und Trocknen der Platte wird diese um 90° gedreht und in eine Silberionenlösung eingetaucht, so daß sich ein weiterer Konzentrationsgradient auf der Platte ergibt. Es ergibt sich eine kontinuierliche Veränderung der Zusammensetzung in der Oberfläche.

X.-D. Xiang et al., "A Combinatorial Approach for Materials as Discovery", Science 268 (1995), Seiten 1738 bis 1740 beschreiben die Herstellung von BiSrCaCuO- und YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Supraleiterfilmen auf Substraten, wobei durch physikalische Maskierungsverfahren und Dampfabscheidetechniken bei der Abscheidung der entsprechenden Metalle ein kombinatorischer Array von unterschiedlichen Metallzusammensetzungen erhalten wird. Nach dem Calcinen liegen an unterschiedlichen Positionen des Arrays unterschiedliche Zusammensetzungen vor und können mit Mikrosonden beispielsweise auf ihre Leitfähigkeit hin untersucht werden.

In der WO 96/11878 ist neben der Herstellung derartiger Supraleiter-Arrays auch die Herstellung von Zeolithen beschrieben, wobei aus mehreren Metallsalzlösungen mit einem Ink-Jet die jeweils benötigten Mengen ohne vorheriges Mischen auf einer Art Tüpfelplatte dosiert werden, wobei bei Zugabe der letzten Lösung eine Fällung einsetzt. Die Herstellung von BSCCO-Supraleitern kann auch durch getrennte Dosieren der einzelnen Nitratlösungen der benötigten Metalle mittels Versprühen auf eine Art Tüpfelplatte und anschließendes Aufheizen erfolgen.

Mit den bekannten Verfahren können unterschiedliche Heterogenkatalysatoren hergestellt werden. Die Testung der Katalysatoren ist jedoch aufwendig und kann oft nicht unter realistischen Bedingungen, z. B. mit den erforderlichen Verweilzeiten der Reaktanten am Katalysator, erfolgen, da die Katalysatoren beispielsweise auf einem größeren, im allgemeinen auch ausgebildeten Träger vorliegen und dieser bei-

DE 198 06 848 A 1

4

3

spielsweise mit einem umzusetzenden Gasgemisch beschiickt werden muß.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Arrays aus anorganischen Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufern, bei dem die erhaltenen Katalysatoren mit geringerem Aufwand und unter Bedingungen getestet werden können, die einem großtechnischen Verfahren ähnlich sind. Zudem sollen die Nachteile der bestehenden Systeme vermieden werden. Auch entsprechende Arrays sollen bereitgestellt werden.

Die Aufgabe wird erfundungsgemäß gelöst durch Bereitstellung eines Arrays aus, vorzugsweise anorganischen, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern, aufgebaut aus einem Körper, der, bevorzugt parallel, durchgehende Kanäle aufweist, in dem mindestens  $n$  Kanäle in unterschiedliche, vorzugsweise anorganische, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei  $n$  den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000 hat.

Dabei ist der Körper gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ein Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher, und die Kanäle sind Rohre.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der Körper ein Block aus einem Massivmaterial, der die Kanäle, beispielsweise in Form von Bohrungen, aufweist.

Dabei sind die Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer vorzugsweise Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer und liegen als Katalysatorbeschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vor.

Der Begriff "Array aus anorganischen Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufern" bezeichnet dabei eine Anordnung unterschiedlicher anorganischer Heterogenkatalysatoren oder deren Vorläufer auf vorbestimmten, räumlich voneinander getrennten Bereichen eines Körpers, bevorzugt eines Körpers mit parallelen durchgehenden Kanälen vorzugsweise eines Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers. Die geometrische Anordnung der einzelnen Bereiche zueinander kann dabei frei gewählt werden. Beispielsweise können die Bereiche in Art einer Reihe (quasi eindimensional) oder eines Schachbrettmusters (quasi zweidimensional) angeordnet sein. Bei einem Körper mit parallelen durchgehenden Kanälen, bevorzugt Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher mit einer Vielzahl zueinander paralleler Rohre wird die Anordnung bei der Betrachtung einer Querschnittsfläche senkrecht zur Längssachse der Rohre deutlich: es ergibt sich eine Fläche, in der die einzelnen Rohrquerschnitte die unterschiedlichen voneinander abständeten Bereiche wiedergeben. Die Bereiche oder Rohre können – beispielsweise für Rohre mit kreisförmigem Querschnitt – auch in einer dichten Packung vorliegen, so daß unterschiedliche Reihen von Bereichen zueinander versetzt angeordnet sind.

Der Begriff "Körper" beschreibt einen dreidimensionalen Gegenstand, der eine Vielzahl (mindestens  $n$ ) durchgehender Kanäle aufweist. Die Kanäle verbinden somit zwei Oberflächenbereiche des Körpers und laufen durch den Körper hindurch. Vorzugsweise sind die Kanäle im wesentlichen, bevorzugt vollständig parallel zueinander. Der Körper kann dabei aus einem oder mehreren Materialien aufgebaut sein und massiv oder hohl sein. Er kann jede geeignete geometrische Form aufweisen. Vorzugsweise weist er zwei zueinander parallele Oberflächen auf, in denen sich jeweils eine Öffnung der Kanäle befindet. Die Kanäle verlaufen dabei vorzugsweise senkrecht zu diesen Oberflächen. Ein Beispiel eines derartigen Körpers ist ein Quader oder Zylinder, in dem die Kanäle zwischen zwei parallelen Oberflächen verlaufen. Es ist aber auch eine Vielzahl ähnlicher Geometrien denkbar.

Der Begriff "Kanal" beschreibt eine durch den Körper hindurchlaufende Verbindung zweier an der Körperoberfläche vorliegender Öffnungen, die beispielsweise den Durchtritt eines Fluids durch den Körper erlaubt. Der Kanal kann dabei eine beliebige Geometrie aufweisen. Er kann eine über die Länge des Kanals veränderliche Querschnittsfläche oder vorzugsweise eine konstante Kanalquerschnittsfläche aufweisen. Der Kanalquerschnitt kann beispielsweise einen ovalen, runden oder polygonalen Umriss mit geraden oder gebogenen Verbindungen zwischen den Eckpunkten des Polygons aufweisen. Bevorzugt sind ein runder oder gleichseitiger polygonaler Querschnitt. Vorzugsweise weisen alle Kanäle im Körper die gleiche Geometrie (Querschnitt und Länge) auf und verlaufen parallel zueinander.

Die Begriffe "Rohrbündelreaktor" und "Wärmetauscher" beschreiben zusammengefaßte parallele Anordnungen einer Vielzahl von Kanälen in Form von Rohren, wobei die Rohre einen beliebigen Querschnitt aufweisen können. Die Rohre sind in einer festen räumlichen Beziehung zueinander angeordnet, liegen vorzugsweise voneinander räumlich abgestanden vor und sind vorzugsweise von einem Mantel umgeben, der alle Rohre umfaßt. Hierdurch kann beispielsweise ein Heiz- oder Kühlmedium durch den Mantel geführt werden, so daß alle Rohre gleichmäßig temperiert werden.

Der Begriff "Block aus einem Massivmaterial" beschreibt einen Körper aus einem Massivmaterial (das wiederum aus einem oder mehreren Ausgangsmaterialien aufgebaut sein kann), der die Kanäle, beispielsweise in Form von Bohrungen, aufweist. Die Geometrie der Kanäle (Bohrungen) kann dabei wie vorstehend für die Kanäle allgemein beschrieben frei gewählt werden. Die Kanäle (Bohrungen) müssen nicht durch Bohren angebracht werden, sondern können beispielsweise auch beim Formen des Massivkörpers/Blocks, etwa durch Extrusion einer organischen und/oder anorganischen Formmasse, ausgespart werden (beispielsweise durch eine entsprechende Düsengemometrie bei der Extrusion). Im Unterschied zu den Rohrbündelreaktoren oder Wärmetauschern ist der Raum im Körper zwischen den Kanälen beim Block immer durch das Massivmaterial ausgefüllt. Vorzugsweise ist der Block aus einem oder mehreren – Metallen aufgebaut.

Der Begriff "vorbestimmt" bedeutet, daß beispielsweise eine Reihe unterschiedlicher Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer derart in einen Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher eingebracht wird, daß die Zuordnung der unterschiedlichen Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer zu den einzelnen Rohren aufgezeichnet wird und später beispielsweise bei der Bestimmung der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der einzelnen Katalysatoren abgerufen werden kann, um eine eindeutige Zuordnung für bestimmte Meßwerte zu bestimmten Katalysatorzusammensetzungen zu ermöglichen.

Bevorzugt erfolgt die Herstellung und Verteilung der Katalysatoren oder deren Vorläufer auf die unterschiedlichen Rohre des Rohrbündelreaktors rechnergesteuert, wobei die jeweilige Zusammensetzung eines Katalysators und die Position des Rohrs im Katalysatorvorläufer eingebracht wird, im Computer gespeichert wird und später abgerufen werden kann. Der Begriff "vorbestimmt" dient damit der Unterscheidung gegenüber einer zufälligen oder statistischen Verteilung der im allgemeinen unterschiedlichen Katalysatoren oder Katalysatorvorläufer auf die Rohre eines Rohrbündelreaktors.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Arrays aus, vorzugsweise anorganischen, Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern kann nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen:

Das Verfahren umfaßt die folgenden Schritte:

a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien, 5  
 a2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, 10  
 a3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des Körpers mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung zu erhalten, und 15  
 a4) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer. 20

Das Verfahren b umfaßt die folgenden Schritte:

b1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien, 25  
 b2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, 30  
 b3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung von in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jedem Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte 35 Zusammensetzung auf den Katalysatorträgern zu erhalten, und  
 b4) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C 45 zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Das Verfahren c umfaßt die folgenden Schritte:

c1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien, 55  
 c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßern, 60  
 c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltenen(n) Mischung(en), 65  
 c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers mit der Mischung oder mehreren Mischungen,

c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für andere Kanäle des Körpers, bis die Kanäle mit den jeweils vorbestimmten Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,  
 c6) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Vorzugsweise umfaßt es die folgenden Schritte:

c1) Herstellen von Lösungen von Elementverbindungen der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente außer Sauerstoff, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien  
 c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen beziehungsweise Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßern unter Fällung der im Katalysator vorliegenden chemischen Elemente,  
 c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene Suspension,  
 c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers mit der Suspension,  
 c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für unterschiedliche Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers bis die Rohre mit den jeweils vorbestimmten Katalysatorzusammensetzungen beschichtet sind,  
 c6) Aufheizen des beschichteten Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.

Das Verfahren d) umfaßt die folgenden Schritte:

d1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elemente und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,  
 d2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßern,  
 d3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltenen(n) Mischung(en),  
 d4) Beschichtung von in einem oder mehreren vorbestimmten Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit der Mischung oder einer oder mehrerer der Mischungen,  
 d5) Wiederholung der Schritte d2) bis d4) für andere (das heißt in der Regel die noch nicht beschichteten) Katalysatorträger in den Kanälen des Körpers, bis die (bevorzugt alle) in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträger mit den jeweils vorbestimmten (in der Regel voneinander abweichenden) Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,  
 d6) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den be-

## DE 198 06 848 A 1

7

schichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Dabei kann die Haftfähigkeit der Kanäle (z. B. der Innenfläche der Rohre) des Körpers oder der Katalysatorträger vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Innenwände der Kanäle (z. B. Innenrohre) oder der Katalysatorträger oder durch Aufbringen einer Haftsicht vergrößert werden. Dies trifft insbesondere auf die Verfahren a) und c) bzw. b) und d) zu.

Das Verfahren e) umfaßt die folgenden Schritte:

- e1) Herstellen von unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren und/-oder deren Vorläufern in Form von Vollkontakte mit vorbestimmter Zusammensetzung,
- e2) Beschicken jeweils eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers, die gegen das Herausfallen der Heterogenkatalysatoren gesichert sind, mit jeweils einem oder mehreren der Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern mit vorbestimmter Zusammensetzung.
- e3) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

Das Verfahren f) umfaßt die folgenden Schritte:

- f1) Beschichten und gegebenenfalls Aufheizen von vorbestimmten Katalysatorträgern zur Herstellung von vorbestimmten Trägerkatalysatoren in der vorstehend in Verfahren b) bzw. d) definierten Art außerhalb des Körpers,
- f2) Einbringen der Trägerkatalysatoren in vorbestimmte Kanäle des Körpers,
- f3) gegebenenfalls Aufheizen des gefüllten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren.

Vorzugsweise entspricht dabei die äußere Form der Trägerkatalysatoren der Form des Kanalinneren im Körper zu mindest im wesentlichen, vorzugsweise annähernd oder vollständig.

Die Erfindung betrifft auch anorganische Heterogenkatalysator-Arrays, die nach einem der vorstehenden Verfahren erhältlich sind. Die Arrays können auch durch eine beliebige Kombination der vorstehenden Verfahren hergestellt werden.

Die Verfahren eignen sich zur Herstellung einer Vielzahl von Katalysatorsystemen, wie sie beispielsweise in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Herausgeber, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley - VCH, Weinheim, 1997 beschrieben sind.

Zudem betrifft die Erfindung ein Verfahren g) zur Bestimmung katalytischen Eigenschaften, insbesondere der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der vorstehend und nachstehend beschriebenen Katalysatoren in einem beschriebenen Array, umfassend die folgenden Schritte:

8

- g1) gegebenenfalls Aktivieren der Katalysatoren im Körper,
- g2) Temperieren des Körpers auf eine gewünschte Umsetzungstemperatur,
- g3) Leiten eines fluiden Reaktanten oder eines fluiden Reaktionsgemisches durch (einen, mehrere oder alle der) Kanäle des Körpers,
- g4) (vorzugsweise getrennt) Austrag der umgesetzten Fluide aus einzelnen oder mehreren zusammengefaßten Kanälen des Körpers,
- g5) (vorzugsweise getrennt) Analyse der ausgetragenen umgesetzten Fluide,
- g6) gegebenenfalls vergleichende Auswertung der Analysenergebnisse mehrerer Analysen.

Eine bevorzugte Verfahrensvariante ist dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Temperieren des Körpers auf eine erste Umsetzungstemperatur in Schritt g2) die Schritte g3) bis g6) nacheinander für mehrere unterschiedliche fluide Reaktanten oder fluide Reaktionsgemische durchgeführt werden, wobei jeweils ein Spülsschritt mit einem Spülgas eingefügt werden kann, und anschließend der Körper auf eine zweite Umsetzungstemperatur temperiert werden kann und die vorstehenden Umsetzungen bei dieser Temperatur wiederholt werden können.

Es kann zu Beginn der Analyse der gesammelten Gasstrom des ganzen Arrays analysiert werden, um eine Umsetzung überhaupt nachzuweisen.

Danach können beim Vorliegen einer Umsetzung die Austräge der einzelnen Rohre oder mehrerer Rohre analysiert werden, um mit einer minimalen Anzahl an Analysevorgängen einen optimalen Katalysator zu ermitteln.

Es können einzelne Rohre oder mehrere oder alle Rohre zusammengefaßt durchströmt werden.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem fluiden Reaktanten oder fluiden Reaktionsgemisch um ein Gas oder Gasgemisch.

Die Erfindung erlaubt die automatisierte Herstellung und katalytische Testung zum Zwecke des Massenscreenings von Heterogen-Katalysatoren für chemische Reaktionen, insbesondere für Reaktionen in der Gasphase, ganz besonders für partielle Oxidationen von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit molekularem Sauerstoff (Gasphasenoxidationen).

Zur Untersuchung geeignete Reaktionen bzw. Umsetzungen sind in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Herausgeber, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", Wiley - VCH, Weinheim, 1997 beschrieben. Beispiele geeigneter Reaktionen sind vornehmlich in dieser Literatur in den Bänden 4 und 5 unter den Ziffern 1, 2, 3 und 4 aufgeführt.

Beispiele geeigneter Reaktionen sind die Zersetzung von Stickoxiden, die Ammoniaksynthese, die Ammoniak-Oxidation, Oxidation von Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Oxidation von Schwefeldioxid, Direktsynthese von Methylchlorsilanen, Ölraffination, oxidative Kopplung von Methan, Methanolsynthese, Hydrierung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe, katalytische Reformierung, katalytisches Cracken und Hydrocracken, Kohlevergasung und -verflüssigung, Brennstoffzellen, heterogene Photokatalyse, Synthesen von MTBE und TAME, Isomerisierungen, Alkylierungen, Aromatisierungen, Dehydrierungen, Hydrierungen, Hydroformylierungen, selektive bzw. partielle Oxidationen, Aminierungen, Halogenierungen, nukleophile aromatische Substitutionen, Additions- und Eliminierungsreaktionen, Oligomerisierungen und Metathese, Polymerisationen, enantioselektive Katalyse und biokatalytische Reaktionen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von bevorzugten

Ausführungsformen näher erläutert.

Herstellung der anorganischen Heterogenkatalysator-Arraus

Zuerst erfolgt die Herstellung von zwei oder mehreren, bevorzugt 10 oder mehr, ganz besonders bevorzugt 100 oder mehr, insbesondere von 1000 und mehr, speziell 10000 oder mehr flüssigen Ausgangsmischungen (im folgenden als Mischungen bezeichnet), die ausgewählte chemische Elemente des Periodensystems enthalten, in Form von Lösungen, Emulsionen und/oder bevorzugt Suspensionen (Dispersio-  
nen), wobei sich die hergestellten Mischungen im allgemeinen in ihrer chemischen Zusammensetzung oder Konzentration unterscheiden. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit können auch mehrere Mischungen gleicher Zusammensetzung eingesetzt werden.

Die flüssigen Mischungen enthalten im allgemeinen eine flüssige chemische Komponente, die als Lösungsmittel, Emulgierhilfsmittel oder Dispergierhilfsmittel für die weiteren Komponenten der Mischung eingesetzt wird. Als Lösungsmittel oder Dispergierhilfsmittel werden organische Lösungsmittel, Emulgierhilfsmittel und/oder Wasser, bevorzugt Wasser, eingesetzt.

Außer den chemischen Elementen des Lösungsmittels oder Dispergierhilfsmittels enthalten die flüssigen Mischungen ein oder mehrere, bevorzugt 2 oder mehrere, besonders bevorzugt 3 oder mehrere chemische Elemente, wobei i. a. aber nicht mehr als 50 verschiedene chemische Elemente mit einer Menge von jeweils mehr als 1 Gew.-% enthalten sind. Bevorzugt liegen die chemischen Elemente in den Mischungen in sehr inniger Vermischung vor, z. B. in Form eines Gemisches aus verschiedenen mischbaren Lösungen, in-  
nigen Emulsionen mit kleiner Tröpfchengröße und/oder bevorzugt als Suspension (Dispersion), die die betreffenden chemischen Elemente im allgemeinen in Form einer feinteiligen Fällung, z. B. in Form einer chemischen Mischfällung enthält. Besonders bewährt hat sich auch die Verwendung von Solen und Gelen, insbesondere von solchen, die die betreffenden chemischen Elemente in einer weitgehend homogenen Verteilung enthalten und bevorzugt von solchen, die ein für die anschließende Beschichtung günstiges Haft- und Fließverhalten zeigen. Als Ausgangsverbindungen für die ausgewählten chemischen Elemente kommen im Prinzip die Elemente selbst, vorzugsweise in fein verteilter Form, darüber hinaus alle Verbindungen in Frage, die die ausgewählten chemischen Elemente in geeigneter Weise enthalten, wie Oxide, Hydroxide, Oxidhydroxide, anorganische Salze, bevorzugt Nitrate, Carbonate, Acetate und Oxalate, metallorganische Verbindungen, Alkoxide, etc. Die jeweiligen Ausgangsverbindungen können in fester Form, in Form von Lösungen, Emulsionen und/oder in Form von Suspensionen eingesetzt werden.

Bevorzugte Elementverbindungen, insbesondere katalytisch aktiver Metalle, sind wasserlösliche Oxide, Hydroxide oder Salze mit organischen oder anorganischen Säuren. Aktivmetalle finden sich vorzugsweise in den Nebengruppen des Periodensystems der Elemente, beispielsweise in der 5. und 6. Nebengruppe für Oxidationskatalysatoren und in der Platingruppe für Hydrierungskatalysatoren. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt auch das Screening von bislang nicht als katalytisch aktiv erachteten (untypischen) Elementen, insbesondere Metallen oder Metalloxiden.

Daneben kann die flüssige Mischung weitere Verbindungen enthalten, die die Haftegenschaften und das Fließverhalten der flüssigen Mischung auf der zu beschichtenden Kanalinnenseite beziehungsweise Rohrinnenseite oder Katalysatorträger und damit die Beschichtungseigenschaften der flüssigen Mischung beeinflussen. Hierzu sind z. B. orga-

nische Verbindungen z. B. Ethylenglykol oder Glycerin, wie sie in DE-A 44 42 346 beschrieben sind, oder z. B. Maleinsäure-Copolymere und als anorganische Verbindungen z. B. SiO<sub>2</sub>, Siorganische Verbindungen oder Siloxane zu nennen.

Weiterhin können die Mischungen bekannte anorganische Trägermaterialien wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Aktivkohle, MgO, SiC oder Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> enthalten, die i. a. die der Katalyse zugängliche Oberfläche der in der Mischung enthaltenen katalytisch wirksamen chemischen Elemente erhöhen, die darüber hinaus die katalytischen Eigenschaften der erhaltenen Aktivmassen beeinflussen können und die ebenfalls die Haft- und Fließegenschaften der erhaltenen Mischung beeinflussen können. In der Regel werden dabei Beschichtungen erhalten, die das bevorzugt oxidische, nitridische oder carbidische Trägermaterial neben dem eigentlichen katalytischen Material enthalten. Bei der Mischung der Komponenten oder beim anschließenden Aufheizen der Beschichtung kann das genannte Trägermaterial aber auch mit den darüber eingesetzten chemischen Elementen zu einem neuen Festkörpermaterial reagieren.

Weiterhin können die eingesetzten Mischungen zusätzlich einen anorganischen und/oder organischen Binder oder ein Bindersystem enthalten, der die eingesetzte Mischung stabilisiert. Hierfür eignen sich z. B. Binder oder Bindersysteme, die Metallsalze, Metallocide, Metallocidhydroxide, Metallocidhydroxid-Phosphate und/oder bei der Einsatztemperatur des Katalysators schmelzende eutektische Verbindungen enthalten.

Die Mischung kann ferner durch Zugabe von Säuren und/oder Basen in einem definierten pH-Bereich eingestellt werden. In vielen Fällen werden pH-neutrale Suspensionen eingesetzt. Die Mischung kann dazu vorteilhafterweise auf einen pH-Wert zwischen 5 und 9, vorzugsweise zwischen 6 und 8, eingestellt werden. Besondere Ergebnisse sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu erzielen, wenn die Mischung einen hohen Feststoffanteil von bis zu 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% bei niedriger Viskosität aufweist. Bei ungenügender Fällung können Fällungshilfsmittel, wie Ammoniak zugesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Mischung nach und im allgemeinen auch während der Herstellung gerührt und deren Fließfähigkeit fortlaufend, mindestens aber am Ende der Herstellung gemessen. Dies kann z. B. durch Messung der Stromaufnahme des Rühraggregates erfolgen. Mit Hilfe dieser Messung kann die Viskosität der Suspension z. B. durch Zugabe von weiteren Lösungs- oder Verdickungsmitteln so eingestellt werden, daß eine optimale Haftung, Schichtdicke und Schichtdickengleichmäßigkeit auf der zu beschichtenden Rohrinnenwand oder dem zu beschichtenden Hilfsträger (Katalysatorträger) resultiert.

Grundsätzlich ist die Erfindung nicht auf bestimmte Katalysatormaterialien und Katalysatorzusammensetzungen beschränkt. Die Herstellung der Mischung kann parallel oder nacheinander erfolgen und erfolgt in der Regel in automatisierter Form, z. B. mit Hilfe eines Pipettierautomaten oder Pipettierroboters oder auch eines Ink-Jet-Verfahrens, wie es beispielsweise in US 5,449,754 beschrieben ist.

Zur Beschichtung der Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers nach Verfahrensvariante a) können Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen einzelner Elemente oder Elementverbindungen voneinander getrennt gleichzeitig oder aufeinanderfolgend in die Rohre eingebracht werden. Das gleichzeitige Einbringen kann beispielsweise mit Hilfe eines modifizierten Ink-Jet (Tintenstrahldrucker-Druckkopfes) erfolgen, der getrennte Zuleitungen für die einzelnen Lösungen, Emulsionen oder Suspensionen enthält und das gleichzeitige Versprühen erlaubt. Gegenüber dieser

## DE 198 06 848 A 1

11

Verfahrensvariante a ist die Verfahrensvariante b bevorzugt, die insbesondere wie folgt durchgeführt wird:

Zur Herstellung der Katalysatoren oder deren Vorläufern werden zunächst Lösungen, Emulsionen und/oder Suspensionen der benötigten Elemente in separaten Gefäßen hergestellt. Hierbei handelt es sich oft um Metallsalzlösungen, beispielsweise Nitratc. Von den separaten Lösungen werden die für die Herstellung eines Katalysators oder Katalysatorvorläufers erforderlichen Mengen im gewünschten Mengenverhältnis in einen kleinen separaten Reaktionsbehälter überführt, in dem eine intensive Vermischung der Komponenten erfolgt. Die Dosierung kann beispielsweise mit Hilfe von Pipettierautomaten oder Ink-Jet erfolgen. Beim Vermischen der Komponenten kann es zu einer Reaktion oder Fällung der Komponenten kommen. Mit Hilfe von Fällungsmitteln wie Ammoniak wird gegebenenfalls eine Fällung herbeigeführt oder vervollständigt, so daß oft eine Suspension des gemischten Katalysatorvorläufers vorliegt.

Da die Suspension eine geeignete Viskosität aufweisen sollte, um in ein Rohr des Rohrbündelreaktors eingebracht und verteilt werden zu können, so daß sich eine möglichst gleichmäßige und weitgehend haftfeste Verteilung des Katalysators oder Katalysatorvorläufers auf der Rohrinnenwand ergibt, kann, falls notwendig, die geeignete Viskosität der Suspension wie vorstehend beschrieben mit weiteren Zusatzstoffen auf den gewünschten Wert gezielt eingestellt werden. Das Entnehmen der Suspension aus dem Reaktionsbehälter kann dabei beispielsweise mit Pipetten, die Verteilung im Rohr, wie nachstehend beschrieben, durch Verspritzen oder Versprühen erfolgen. Der Reaktionsbehälter kann dabei ganz oder teilweise geleert werden. Es können mehrere Reaktionsbehälter parallel betrieben werden, oder ein Reaktionsbehälter kann nach teilweisem Entleeren mit anderen Komponenten aufgefüllt werden, um zu einer veränderten Zusammensetzung zu gelangen.

Die Beschichtung mit den hergestellten Mischungen erfolgt, bevorzugt mittels eines Spritzverfahrens, auf verschiedene Teile eines insbesondere metallischen Rohrreaktors oder Wärmetauschers, insbesondere auf die Rohrinnenwände von (bevorzugt metallischen) Reaktionsröhren eines Rohrbündelreaktors mit einer 10 bis 2000 µm dicken Schicht, wobei im allgemeinen jedes Rohr mit einer Mischung unterschiedlicher Zusammensetzung beschichtet wird (zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit können auch mehrere Mischungen gleicher Zusammensetzung in mehreren Rohren eingesetzt werden).

Zur Überprüfung von Schichtdickeneffekten (wie Transportheffekten) können auch die gleichen Katalysatorzusammensetzungen mit unterschiedlichen Schichtdicken in unterschiedlichen Rohren aufgebracht werden.

In einer weiteren Variante der Erfindung werden Hilfsträger (bevorzugt metallische oder keramische Rohre) verwendet, die nach oder bevorzugt vor dem Einsetzen in die Reaktionsröhre eines Rohrbündelreaktors mit der flüssigen Mischung beschichtet worden sind.

Bei den mit der zuvor hergestellten flüssigen Mischung beschichteten Teilen des, bevorzugt metallischen, Wärmetauschers handelt es sich vorzugsweise um die Rohrinnenwände von, bevorzugt, metallischen Rohrbündelreaktoren. Die Reaktionsröhre des Rohrbündelreaktors können einen beliebigen Querschnitt aufweisen, weisen aber in der Regel einen runden und insbesondere kreisförmigen Querschnitt auf. Der Innendurchmesser beträgt vorzugsweise 0,2 bis 70 mm, vorzugsweise 1 bis 25 mm, besonders bevorzugt 3 bis 10 mm. Der Rohrbündelreaktor kann bis zu 30 000 Reaktionsröhre oder mehr, bevorzugt 10 bis 20 000, besonders bevorzugt 100 bis 10 000 Reaktionsröhre enthalten, die in der Regel jeweils mit einer anderen zusammengesetzten Be-

12

schichtung versehen werden.

Die Beschichtung mit flüssigen Mischungen kann durch Schwämmeln, Schlickern, Pinseln, Schleudern, Spritzen und/oder Tauchen aufgebracht werden. Weiterhin kann die Mischung in die einzelnen Rohre eingegossen und bei Drehzahlen zwischen 200 und 1000 U/min, vorzugsweise bei Drehzahlen zwischen 300 und 800 U/min, geschleudert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Beschichtungen auf die Innenseite der Reaktionsrohre durch das Aufspritzen der oben genannten flüssigen Mischung hergestellt. Das aufgespritzte Mischungsmaterial preßt sich dabei in die Rauhigkeiten der Untergrundoberfläche ein, wobei Luftblasen unter der Beschichtung verhindert werden. Dabei kann die eingesetzte Mischung vollständig auf der besprühten Innenseite haften. Es kann aber auch, insbesondere bei geringerer Haftung und/oder niedriger Viskosität der Mischung ein Teil der Mischung durch Herabtropfen wieder ausgetragen werden. Die zu beschichtenden Hilfsträger, z. B. in Form von Innenrohren können vollständig oder nur teilweise beschichtet werden. Dabei können insbesondere der jeweilige Reaktorrohreingang und Reaktorrohrausgang durch eine geeignete Vorrichtung von der Beschichtung ausgespart werden, um später auftretende Dichtungsprobleme mit den anzuschließenden Zuführungs- und Abführungsvorrichtungen für das Fluid zu verhindern. Bewährt hat sich auch eine Beschichtung, bei der die Mischung in das vorgeheizte Rohr aufgespritzt wird oder diese Mischung durch Tauchung in das vorgeheizte Rohr eingebracht wird. Dazu wird der metallische Grundkörper vor dem Aufspritzen der Suspension auf 60 bis 500°C, bevorzugt 200 bis 400°C und besonders bevorzugt 200 bis 300°C vorgeheizt und bei dieser Temperatur mit der eingangs beschriebenen Mischung beschichtet. Dabei wird ein Großteil der flüchtigen Bestandteile der Mischung verdampft und eine vorzugsweise 10 bis 2000 µm, besonders bevorzugt 20 bis 500 µm dicke Schicht der katalytisch aktiven Metalloxide auf dem bevorzugt metallischen Grundkörper gebildet. Diese Art der Herstellung kann z. B. wie in DE-A-25 10 994 beschrieben erfolgen mit der Variante, daß die Mischung nicht auf einen vorerhitzten Träger, sondern auf einen vorerhitzten bevorzugt metallischen Grundkörper aufgetragen wird.

Zur Erzielung besonders dicker Schichten oder besonders homogener Beschichtungen kann die Beschichtung der Reaktionsröhre auch mehrfach hintereinander durchgeführt werden. Dabei können zwischen den einzelnen Beschichtungen eines Reaktionsrohrs getrennte Trocknungs- und/oder Calciner- und/oder Sinterschritte zwischengeschaltet werden. Die Innenwandbeschichtung wird im Falle des Spritzens vorteilhaft mit Hilfe einer oder mehrerer Sprühlanzen, vorzugsweise mit einer oder mehreren beweglichen Sprühlanzen durchgeführt. Dabei wird die Sprühlanze während des Sprühvorgangs z. B. mit Hilfe einer automatischen Vorrichtung mit einer definierten konstanten oder variierten Geschwindigkeit durch das zu beschichtende Rohr gezogen.

Die Dicke der aufgetragenen Schicht nach Trocknung und gegebenenfalls Calcinierung oder Sinterung beträgt vorzugsweise 10 bis 2000 µm, besonders bevorzugt 20 bis 500 µm.

Zusätzlich kann vor der Beschichtung auf dem Innenrohr zuerst ein Haftvermittler und anschließend auf diesem Haftvermittler eine Katalysatormaterial enthaltende und katalytisch wirkende Deckschicht aufgetragen werden. Durch den Haftvermittler kann die Anhaftung der katalytisch wirkenden Deckschicht auf dem Innenrohr erhöht werden. Außerdem können bei Verwendung eines Haftvermittlers die Standzeiten verlängert werden. Geeignete Haftvermittler sind vorstehend beschrieben.

Darüber hinaus kann die Haftung der katalytischen Schicht durch eine chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung des Innenrohres vor der Beschichtung erhöht werden. Bei einer chemischen Vorbehandlung können die Innenrohre z. B. mit Laugen oder bevorzugt mit Säuren gebeizt werden. Weiterhin kann z. B. das Innenrohr durch Strahlen mit einem trockenen Strahlmedium, insbesondere Korund oder Quarzsand aufgerautet werden, um die Haftung zu unterstützen. Darüber hinaus haben sich auch Reinigungsmittel bewährt, die eine Suspension von harten Teilchen, z. B. Korund, in einer Dispersionsflüssigkeit darstellen.

Darüber hinaus kann die Beschichtung auf dem vorzugsweise metallischen Innenrohr die Bestandteile Hilfsträger und eine Katalysatormaterial enthaltende und katalytisch wirkende Deckschicht umfassen, wie dies beispielsweise in der DE-A- 196 00 685 beschrieben ist. Dabei weist der Hilfsträger bevorzugt eine äußere Form auf, die der Geometrie der zu beschichtenden Oberfläche zumindest in wesentlichen entspricht. Als Hilfsträger kommen dabei beispielsweise metallische oder keramische Körper in Frage, z. B. Geflechte aus Draht oder Rohre aus Metall oder Keramik. Dabei ist mindestens der Hilfsträger und bevorzugt nur der Hilfsträger mit der katalytisch wirkenden Deckschicht beschichtet und der beschichtete Hilfsträger im gesamten Reaktionsinnenrohr oder bevorzugt in einem Teil des Reaktionsinnenrohres angeordnet. Bei dieser Rohr-im-Rohr-Anordnung kann das Außenrohr beispielsweise an einem Ende eine Verjüngung aufweisen, um ein Herausfallen des Innenrohres zu verhindern, am anderen Ende können die überstehenden Innenrohre beispielsweise durch Federn oder ein fenderndes Material in das Außenrohr gedrückt werden.

Das besondere an dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß jeder Hilfsträger in dem verwendeten Rohrbündelreaktor im allgemeinen eine andere Zusammensetzung oder auch eine andere Schichtdicke der katalytischen Beschichtung aufweist. Darüber hinaus können die beschichteten Hilfsträger leicht gegen andere Hilfsträger mit anderen Beschichtungen ausgetauscht werden. Beispielsweise kann durch eine geeignete Reaktorkonstruktion (Vorsehen von Absperrventilen usw.) ein Wechsel einzelner Hilfsträger während des Betriebs des Reaktors möglich sein.

Beim Aufheizen des beschichteten Rohrbündelreaktors unter Vakuum oder unter einer definierten Gasatmosphäre auf Temperaturen von 20 bis 1500°C, bevorzugt 60 bis 1000°C, besonders bevorzugt 200 bis 600°C, ganz besonders bevorzugt 250 bis 500°C wird die zuvor aufgetragene Beschichtung durch Trocknen vom bevorzugt wärmigen Lösungsmittel befreit. Bei erhöhter Temperatur kann darüber hinaus eine Versinterung oder Calcinierung der die Beschichtung bildenden Teilchen stattfinden. Bei diesem Prozeß wird in der Regel die eigentliche katalytisch wirksame Beschichtung erhalten.

Zur Temperaturregelung sind die Reaktionsrohre bevorzugt von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise von einer Salzschmelze oder von flüssigem Metall wie Ga oder Na umgeben. Dabei wird das flüssige Wärmeträgermedium bevorzugt an einander gegenüberliegenden Stellen des Rohrbündelreaktors zu- und abgeführt, z. B. mittels einer Pumpe, um es anschließend zwecks Wärmeab- oder Wärmeaufnahme über einen (z. B. luftgekühlten) Wärmetauscher zu führen. Das Wärmeträgermedium sorgt zum einen dafür, daß die Temperatur für die Trocknung, für die sich eventuell anschließende Sinterung der Beschichtung und für die anschließende Fluidphasentestreaktion in den Reaktionsrohren eingestellt wird. Zum anderen wird durch das Wärmeträgermedium die bei der anschließenden Testreaktion anfallende Wärmeleistung abgeführt und damit endwär-

der Katalysatorbeschichtung die Bildung sogenannter heißer Flecken (Hot Spots), in denen lokal eine höhere Temperatur herrscht als in der übrigen Katalysatorbeschichtung, unterdrückt.

5 Diese Art der Reaktionsführung sorgt dafür, daß die bei der Reaktion auftretende Wärme hervorragend abgeführt wird, so daß praktisch kein Hot-Spot mehr auftritt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist der zwischen den Reaktionsrohren befindliche Raum mit einem festen Material, vorzugsweise einem Metall oder mit einer festen Metalllegierung ausgefüllt. In diesem Fall geht der Rohrbündelreaktor in einen wie vorstehend beschriebenen Materialblock, insbesondere Metallblock mit Kanälen bzw. Bohrungen über. Dabei entspricht der Innendurchmesser der Bohrungen dem Innendurchmesser der Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors.

Es ist auch möglich, unterschiedliche Heterogenkatalysatoren in Form von Volkontakten oder Trägerkatalysatoren nach bekannten, beispielsweise kombinatorischen Verfahren, mit vorbestimmter Zusammensetzung herzustellen und jeweils eines oder mehrere vorbestimmte Rohre des Rohrbündelreaktors oder Wärmetauschers mit jedem dieser vorgefertigten Heterogenkatalysatoren zu beschicken. Dabei können die bekannten Arten von Formkörpern verwendet werden. Für jedes Einzelrohr ist es möglich, die Schütthöhe oder den Inhalt einer Schüttung zu variieren oder andere Schüttungsparameter einzustellen.

Die Testung der Katalysatoren erfolgt durch Umsetzung von fluiden Reaktanten oder Reaktionsgemischen, die in der Regel flüssig oder bevorzugt gasförmig vorliegen. Vorzugsweise erfolgt die Testung von Oxidationskatalysatoren durch parallele oder hintereinander erfolgende Beaufschlagung einzelner, mehrerer oder aller Rohre des beschichteten Rohrbündelreaktors mit einer Gasmischung aus einem oder mehreren gesättigten, ungesättigten oder mehrfach ungesättigten organischen Edukten (z. B. Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden etc.), Sauerstoff-haltigem Gas (z. B. Luft, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) und/oder z. B. H<sub>2</sub> und gegebenenfalls einem Inertgas, z. B. Stickstoff oder einem Edelgas, bei Temperaturen von 20 bis 1200°C, bevorzugt bei 50 bis 800°C, besonders bevorzugt bei 80 bis 600°C, wobei mittels einer geeigneten Vorrichtung die parallel oder hintereinander erfolgende getrennte Abführung der jeweiligen Gasströme der einzelnen, mehrerer oder aller Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors sichergestellt wird.

Durch die in der Regel unterschiedlich beschichteten Reaktionsrohre des Rohrbündelreaktors wird beispielsweise ein Gasgemisch aus z. B. einem Sauerstoff enthaltenden Gas (z. B. Luft, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) und/oder H<sub>2</sub> und dem umzusetzenden organischen Edukt geleitet. Neben den genannten gasförmigen Stoffen können auch noch weitere gasförmige Stoffe, wie Cl- oder P-haltige Stoffe zugegen sein. Dabei kann die Gasmischung nacheinander durch die einzelnen Reaktionsrohre geleitet werden. In der bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Durchleitung der Gasmischung durch die Reaktionsrohre in der Weise, daß alle Rohre gleichzeitig von der Gasmischung durchströmt werden. Dabei kann während des Hochfahrens der Reaktion, d. h. während der Aktivierungszeit der katalytischen Beschichtungen die Zusammensetzung des Feeds, die Temperatur des Wärmetauschermediums beziehungsweise des Reaktionsrohres, die Verweilzeit des Feeds und/oder der Druck des Gesamtgases im Rohrbündelreaktor verändert werden. Die das jeweilige Reaktionsrohr verlassenden Produktgase, die durch Umsetzung der eingesetzten Reaktionsgase entstehen, werden im allgemeinen separat, aber gegebenenfalls auch zusammengefaßt abgeleitet und, z. B. hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, mittels diverser Sonden beziehungs-

## DE 198 06 848 A 1

15

weise Analyseverfahren analysiert.

Die Beaufschlagung des beschichteten Rohrbündelreaktors mit der genannten Gasmischung kann auch direkt nach der Suspensionsbeschichtung erfolgen (unter Auslassen des Trocknens und Sinterns oder Calcinerens), wobei in diesem Fall der Trocknungs- und eventuell anschließende Sinterprozeß unter dem genannten Gasgemisch stattfindet. Dabci kann sich die Zusammensetzung der Innenrohrbeschichtung ändern. Insbesondere können oxidische Beschichtungen unter stark reduzierenden Bedingungen ihren Sauerstoff teilweise oder völlig abgeben oder unter stark oxidierenden Bedingungen Sauerstoff in ihre Struktur aufnehmen.

Die Zuleitung einer konstanten Gasmischung zu den einzelnen, unterschiedlich beschichteten Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors kann z. B. über eine auf den Rohrbündelreaktor im wesentlichen gasdicht aufsetzbare Gasversorgungshaube erfolgen.

Die Vermischung der eingesetzten Gase kann vor der Zuleitung in die Gasversorgungshaube oder erst in dieser, z. B. mit Hilfe eines statischen Mischers, erfolgen.

Die Ableitung der einzelnen Reaktionsgase kann über eine auf den Rohrbündelreaktor im wesentlichen gasdicht aufgesetzte Vorrichtung erfolgen, wobei die einzelnen Reaktionsgase der einzelnen mehrerer oder aller Reaktionsrohre separat abgeleitet und über eine Ventilschaltung anschließend separat analysiert werden.

Eine andere Art, die einzelnen Abgase der jeweiligen im allgemeinen unterschiedlich beschichteten Reaktionsrohre separat abzuleiten, besteht in einer z. B. computergesteuert mechanisch bewegten "Schnüffelvorrichtung" mit einer Schnüffelleitung für das zu entnehmende Gas, die im wesentlichen automatisch auf, in oder über dem Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres positioniert wird und anschließend eine Reaktionsgasprobe entnimmt. Die Positionierung und Entnahme des jeweiligen Reaktionsgases wird dabei bevorzugt in der Weise durchgeführt, daß nur das eigentliche, später zu analysierende Reaktionsgas und kein zusätzliches Fremdgas von außen in die Schnüffelleitung gelangt. Falls die Positionierung der Schnüffelvorrichtung auf dem Reaktionsrohrende erfolgt, so ist eine im wesentlichen gasdichte Anbringung der Schnüffelleitung auf dem Reaktionsrohrende, z. B. durch Andrücken der Schnüffelvorrichtung auf die Stirnseite des Rohrreaktors, von Vorteil. Falls die Positionierung der Schnüffelvorrichtung in oder über dem Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres erfolgt, so ist es vorteilhaft, die Reaktionsgase über einen in der Schnüffelleitung eingestellten Unterdruck in der Weise in die Schnüffelvorrichtungen zu saugen, daß die Menge der angesaugten Reaktionsgase so begrenzt ist, daß keine zusätzlichen Fremdgase in die Schnüffelleitung hineingesaugt werden. Als besonders vorteilhaft hat es sich im Fall der Positionierung der Schnüffelleitung in den Ausgang des jeweiligen Reaktionsrohres erwiesen, wenn das Ende der Schnüffelleitung in der Weise verjüngt ist, daß durch das Einstechen der Schnüffelleitung in das Ende des jeweiligen Reaktionsrohres eine im wesentlichen gasdichte Abdichtung der aus dem betreffenden Reaktionsrohr austretenden Reaktionsgase gegen den Außenraum gewährleistet ist. Nach erfolgter Entnahme von Reaktionsgas aus dem betrachteten Reaktionsrohr des Rohrbündelreaktors wird die Schnüffelvorrichtung – vorzugsweise automatisch – auf, in oder über einem anderen, in der Regel dem nächstgelegenen Ausgang eines weiteren Reaktionsrohres positioniert, um dort die nächste Gasentnahme zu bewerkstelligen. Auf diese Art und Weise können alle Abgase der Reaktionsrohre für eine Probenahme separat angefahren und anschließend analysiert werden. Es ist nicht nur möglich, daß die Positionierung auf, in oder über dem Reaktionsrohlausgang bewegt wird und der

16

Rohrbündelreaktor feststeht, sondern die Schnüffelleitung kann während der Positionierung feststehen und der Rohrbündelreaktor entsprechend bewegt werden. Während der Positionierung können auch sowohl die Schnüffelvorrichtung als auch der Rohrbündelreaktor eine Bewegung erfahren. In einer bevorzugten Verfahrensvariante bleibt der Rohrbündelreaktor unverändert und nur die Schnüffelvorrichtung wird während der Positionierung über oder auf die jeweiligen Reaktionsrohrenden bewegt. In einer anderen bevorzugten Verfahrensvariante erfährt der Rohrbündelreaktor während der Positionierung eine Drehbewegung um seine Achse, während die Schnüffelleitung bei einer Positionierung über den jeweiligen Reaktionsrohrenden eine lineare Bewegung in Richtung zur Drehachse des Rohrbündelreaktors durchführt, während bei einer Positionierung auf den jeweiligen Reaktionsrohrenden die Schnüffelvorrichtung eine zusätzliche Bewegung parallel zur Reaktorachse durchführt. Es können auch mehrere Schnüffelvorrichtungen gleichzeitig für die Probenahme der verschiedenen Reaktionsgase eingesetzt werden. Zudem kann auch eine Probenahme mehrerer zusammengefaßter Rohre erfolgen.

In analoger Weise, wie die Gasabführung über sogenannte Schnüffelleitungen erfolgt, kann auch als Alternative zur Gasversorgungshaube die Gaszuleitung über ein solches Prinzip erfolgen, wobei eine sequentielle Testung der einzelnen Rohre erfolgt. Dabci muß natürlich die Abgaschnüffelleitung synchron zur Frischgaszuführungsleitung positioniert werden.

Das Screening der katalytischen Performance der einzelnen katalytischen Beschichtungen der einzelnen Reaktionsrohre kann durch chemische Analyse der jeweiligen Gasströme mittels geeigneter, an sich bekannter Methoden erfolgen. Die aus den einzelnen Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors einzeln abgeleiteten Gasströme werden dabei z. B. mittels geeigneter Vorrichtungen z. B. über Gaschromatographie mit FID und/oder WLD als Detektor, oder z. B. mittels Massenspektrometrie einzeln auf ihre Zusammensetzung analysiert. Dabei wird die erhaltene Gaszusammensetzung insbesondere hinsichtlich ihres relativen Gehaltes an gewünschtem Produkt beziehungsweise an verschiedenen gewünschten Produkten analysiert und die erhaltenen Konzentrationen in Relation zum umgesetzten Edukt gesetzt, wobei sich Werte für die jeweiligen Umsätze (Aktivität) und Produktselektivitäten ergeben. Dabei ist es in vielen Fällen nützlich, die Produktselektivitäten der einzelnen Katalysatoren über einen längeren Zeitraum von im allgemeinen Stunden bis mehreren Wochen zu messen. Bei der Selektion der für die jeweilige Reaktion geeigneten Katalysatorbeschichtung kann es, um die Zahl der Gasanalysen zu beschränken, nützlich sein, die Wiederholungsmessungen nur noch an Gaszusammensetzungen von ausgewählten Reaktorrohren zu bestimmen, die eine gewünschte Grenzkonzentration oder Grenzselektivität an bestimmten Produkten überschreiten.

Nach dem katalytischen Test können die aufgebrachten katalytischen Innenbeschichtungen entfernt werden, so daß der erhaltene Rohrbündelreaktor wieder einer erneuten katalytischen Beschichtung zugänglich ist.

Die Katalysatorbeschichtungen können dadurch erneuert werden, daß die alte katalytisch wirkende Deckschicht der Beschichtung zumindest im wesentlichen abgetragen wird und eine neue katalytisch wirkende Beschichtung durch Schwämmln, Pinseln, Schleudern, Spritzen und/oder Tauen aufgebracht wird. Zweckmäßigerweise wird man das selbe Beschichtungsverfahren wählen, mit dem die zuvor entfernte katalytische Beschichtung aufgebracht worden ist. Das Abtragen der alten katalytisch wirkenden Deckschicht der Beschichtung kann insbesondere durch Strahlen mit ei-

nen Strahlmedium, z. B. Korund, Siliciumcarbid, feinem Sand oder dergleichen, auf einfache Weise geschehen. Alternativ hat sich auch eine Behandlung mit Wasserdampf oder die Verwendung von chemischen Abtragemethoden bewährt.

Eine effiziente Methode zur Entfernung der Innenbeschichtungen – beispielsweise nach der Katalysatortestung – stellt der Einsatz von Bürsteneinrichtungen, z. B. analog einer Flaschenbürste, in der Regel in Verbindung mit den beschriebenen Reinigungsmitteln dar. Bevorzugt ist die Entfernung der Innenbeschichtungen auf zumindest weitgehend automatisiertem Wege.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann leicht in automatisierter Form von Robotern durchgeführt werden. Eine Beschichtung von Rohren mit dem Katalysator gewährleistet eine optimale Strömung des Fluids, verursacht nur geringen Druckverlust und verhindert Verstopfungen in den einzelnen Reaktionsrohren des Rohrbündelreaktors.

Die räumliche Trennung und eindeutige Zuordnung der getesteten Beschichtungen bietet den Vorteil, mit einem Apparat (Rohrbündel) gleichzeitig eine im allgemeinen der Anzahl an Rohren entsprechende Anzahl an Materialien parallel mit reduziertem Kosten- und Zeitaufwand testen zu können.

Weiterhin bietet der Rohrbündelreaktor im Vergleich zu anderen Systemen, z. B. Lochplatten, CVD-Arrays, usw. den Vorteil, möglichst nahe an einem technischen Prozeß (scale-up-Fähigkeit bleibt erhalten) zu testen. Es kann sehr schnell und kostengünstig eine technisch relevante Optimierung durchgeführt werden, insbesondere auch, weil eine Vielzahl von Katalysatoren parallel/gleichzeitig unter gleichen Bedingungen getestet werden kann.

#### Patentansprüche

1. Array aus Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern, aufgebaut aus einem Körper, der, bevorzugt parallele, durchgehende Kanäle aufweist und in dem mindestens  $n$  Kanäle  $n$  unterschiedliche Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer enthalten, wobei  $n$  den Wert 2, vorzugsweise 10, besonders bevorzugt 100, insbesondere 1000, speziell 10000 hat.

2. Array nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterogenkatalysatoren anorganische Heterogenkatalysatoren sind.

3. Array nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper ein Rohrbündelreaktor oder Wärmetauscher ist und die Kanäle Rohre sind, oder der Körper ein Block aus einem Massivmaterial ist, der die Kanäle aufweist.

4. Array nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufer Vollkontakte oder Trägerkatalysatoren und/oder deren Vorläufer sind und als Katalysatorschüttung, Rohrwandbeschichtung oder Hilfsträgerbeschichtung vorliegen.

5. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

a1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

a2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

gem in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

a3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung der Kanäle des Körpers mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jeden Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung zu erhalten, und

a4) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

6. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

b1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden Elemente, und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

b2) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen,

b3) gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Beschichtung von in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit den Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen, wobei in jedem Kanal eine vorbestimmte Menge der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen eingebracht wird, um eine vorbestimmte Zusammensetzung auf den Katalysatorträgern zu erhalten, und

b4) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

7. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

c1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elementen und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

c2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Füllungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,

c3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),

c4) Beschichtung eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers mit der Mischung oder mehreren Mischungen,

c5) Wiederholung der Schritte c2) bis c4) für andere Kanäle des Körpers, bis die Kanäle mit den jeweils vorbestimmten Katalysator- und/oder Ka-

## DE 198 06 848 A 1

19

talysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,

c6) gegebenenfalls Aufheizen des beschichteten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

8. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

d1) Herstellen von Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen von Elementen und/oder Elementverbindungen der im Katalysator und/oder Katalysatorvorläufer vorliegenden chemischen Elementen und gegebenenfalls von Dispersionen anorganischer Trägermaterialien,

d2) Vermischen vorbestimmter Mengen der Lösungen, Emulsionen und/oder Dispersionen und gegebenenfalls von Fällungshilfsmitteln in einem oder mehreren parallel betriebenen Reaktionsgefäßen,

d3) gegebenenfalls Eintragen von Haftvermittlern, Bindemitteln, Viskositätsreglern, pH-regelnden Mitteln und/oder festen anorganischen Trägern in die erhaltene(n) Mischung(en),

d4) Beschichtung von in einem oder mehreren vorbestimmten Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträgern mit der Mischung oder einer oder mehreren der Mischungen,

d5) Wiederholung der Schritte d2) bis d4) für andere Kanäle des Körpers, bis die in den Kanälen des Körpers vorliegenden Katalysatorträger mit den jeweils vorbestimmten Katalysator- und/oder Katalysatorvorläuferzusammensetzungen beschichtet sind,

d6) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den beschichteten Katalysatorträgern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

9. Verfahren nach Anspruch 5 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftfähigkeit der Kanäle des Körpers vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Innenwände der Kanäle oder durch Aufbringen einer Haftsicht vergrößert wird.

10. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

e1) Herstellen von unterschiedlichen Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in Form von Vollkontakte mit vorbestimmter Zusammensetzung,

e2) Beschricken jeweils eines oder mehrerer vorbestimmter Kanäle des Körpers, die gegen das Herausfallen der Heterogenkatalysatoren gesichert sind, mit jeweils einem oder mehreren der Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern mit vorbestimmter Zusammensetzung,

e3) gegebenenfalls Aufheizen des Körpers mit den Heterogenkatalysatoren und/oder deren Vorläufern in den Kanälen, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren

20

der Katalysatoren und/oder Katalysatorvorläufer.

11. Verfahren zur Herstellung von Arrays nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend die folgenden Schritte:

f1) Beschichten und gegebenenfalls Aufheizen von vorbestimmten Katalysatorträgern zur Herstellung von vorbestimmten Trägerkatalysatoren in der in Anspruch 6 oder 8 definierten Art außerhalb des Körpers,

f2) Einbringen der Trägerkatalysatoren in vorbestimmte Kanäle des Körpers,

f3) gegebenenfalls Aufheizen des gefüllten Körpers, gegebenenfalls in Gegenwart von Inert- oder Reaktivgasen, auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 1500°C zum Trocknen und gegebenenfalls Sintern oder Calcinieren der Katalysatoren,

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Form der Trägerkatalysatoren der Form des Kanalinneren im Körper zumindest im wesentlichen entspricht.

13. Array, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 12.

14. Verfahren zur Bestimmung der Aktivität, Selektivität und/oder Langzeitstabilität der Katalysatoren in einem Array nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder 13, umfassend die folgenden Schritte:

g1) gegebenenfalls Aktivieren der Katalysatoren im Körper,

g2) Temperieren des Körpers auf eine gewünschte Umsetzungstemperatur,

g3) Leiten eines fluiden Reaktanten oder eines fluiden Reaktionsgemisches durch Kanäle des Körpers,

g4) Austrag der umgesetzten Fluide aus einzelnen oder mehreren zusammengefaßten Kanälen des Körpers,

g5) Analyse der ausgetragenen umgesetzten Fluide,

g6) gegebenenfalls vergleichende Auswertung der Analysenergebnisse mehrerer Analysen.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Temperieren des Körpers auf eine erste Umsetzungstemperatur in Schritt g) die Schritte g3) bis g6) nacheinander für mehrere unterschiedliche fluiden Reaktanten oder fluiden Reaktionsgemische durchgeführt werden, wobei jeweils ein Spülenschritt mit einem Spülgas eingefügt werden kann, und anschließend der Körper auf eine zweite Umsetzungstemperatur temperiert werden kann und die vorstehenden Umsetzungen bei dieser Temperatur wiederholt werden können.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem fluiden Reaktanten oder fluiden Reaktionsgemisch um ein Gas oder Gasgemisch handelt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Umsetzung um eine Gasphasenoxidation handelt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Reaktionsgemisch eingesetzt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftfähigkeit der Katalysatorträger im Körper vor der Beschichtung durch chemische, physikalische oder mechanische Vorbehandlung der Katalysatorträger oder durch Aufbringen einer Haftsicht vergrößert wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12 und

21

22

14 bis 19, dadurch gekennzeichnet daß das Verfahren  
automatisiert erfolgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

012663974

WPI Acc No: 99-470079/199940

Array of heterogeneous catalysts, or precursors, each arranged in separate channel, used to screen for activity, selectivity or long-term stability

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: DEMUTH D; HIBST H; SCHUETH F; TENTEN A

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 19806848	A1	19990819	DE 1006848	A	19980218	B01J-035/02	199940 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1006848 A 19980218

Patent Details:

Patent	Kind	Lat	Pg	Filing	Notes	Application	Patent
DE 19806848	A1		12				

Abstract (Basic): DE 19806848 A1

NOVELTY - Array of heterogeneous catalysts and/or their precursors (A) comprises a body having at least n channels, preferably arranged in parallel, passing through it, with n different (A) present in the channels (n is at least 2, preferably 10 and especially 10000).

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for preparation of these arrays.

ACTIVITY - None given.

MECHANISM OF ACTION - None given.

USE - The arrays are used to determine activity, selectivity and/or long-term stability of (A) for a very wide range of reactions, e.g. decomposition of nitrogen oxides; ammonia synthesis and oxidation; oil refining; methanol synthesis; catalytic reforming and (hydro)cracking; coal gasification/liquefaction; also for fuel cells, for photocatalysis, isomerization, alkylation, dehydrogenation, polymerization, enantioselective catalysis and biocatalytic reactions.

ADVANTAGE - Many (A) are tested easily under conditions that simulate conditions of large-scale operations. The method can be performed by robots and allows inexpensive and rapid optimization of process conditions.

pp; 12 DwgNo 0/0

Derwent Class: B05; D16; E19; H04; J04

International Patent Class (Main): B01J-035/02

International Patent Class (Additional): B01J-008/06; B01J-037/00; B01J-037/02

